

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191786

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C08G 77/02

C09D 5/00

C09D183/04

C09K 3/18

(21)Application number : 10-371324

(71)Applicant : GE TOSHIBA SILICONES CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : MATSUMOTO MAKOTO

(54) WATER-REPELLING PROTECTIVE COMPOSITION FOR COATING FILM CONTAINING COLLOIDAL SILICA CORE/SILICONE SHELL BODY, MOLD RELEASING AGENT COMPOSITION, WATER-REPELLING PROTECTIVE COMPOSITION FOR BUILDING AND FIBER-PROCESSING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-repelling protective composition for coating film, capable of forming a film having excellent weather resistance and adhesion over coating film of an automobile or the like and protecting the beautiful appearance of the coating film from natural pollution or the like by adding a specific colloidal silica core/silicone shell body.

SOLUTION: This composition is obtained by compounding (A) the main component, a colloidal silica core/silicone shell body, comprising (i) 80-5 wt.% of a core consisting of colloidal silica and (ii) 20-95 wt.% of a shell consisting of a polyorganosiloxane of the equation of an average composition:  $R_1aSiO_{(4-a)/2}$  ( $R_1$  is H or a monovalent hydrocarbon;  $a=1.80-2.20$ ), (e.g. octamethylcyclotetrasiloxane), and optionally (B) a blocking agent and (C) an abrasive agent or the like. The colloidal silica is an aqueous dispersion having  $SiO_2$  as the basic unit, and preferably has an average particle size of 4-300 nm.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) 80 to 5 % of the weight of cores, and (b) average composition formula  $R^1_aSiO_{(4-a)/2}$  of colloidal silica .... (I)

a hydrocarbon group univalent [ a hydrogen atom, substitution, or unsubstituted ] in the inside of a formula, and  $R^1$ . A protection water repellent composition for coats, wherein a contains a colloidal silica core silicone shell body which comprises 20 to 95 % of the weight of shell of polyorganosiloxane expressed with the number of 1.80-2.20 as the main ingredients.

[Claim 2]The protection water repellent composition for coats according to claim 1 containing a blocking agent and/or abrasive soap further.

[Claim 3](a) 80 to 5 % of the weight of cores and the (b) average composition formula of colloidal silica  $R^1_a SiO_{(4-a)/2} \dots (I)$

a hydrocarbon group univalent [ a hydrogen atom, substitution, or unsubstituted ] in the inside of a formula, and  $R^1$ . A release agent composition, wherein a contains a colloidal silica core silicone shell body which comprises 20 to 95 % of the weight of shell of polyorganosiloxane expressed with the number of 1.80–2.20 as the main ingredients.

[Claim 4]The release agent composition according to claim 3 containing further organic acid metal salt and/or an organic functional group content silane compound.

[Claim 5](a) 80 to 5 % of the weight of cores, and (b) average composition formula  $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$  of colloidal silica .... (I)

a carbonization \*\*\*\* group univalent [ a hydrogen atom, substitution, or unsubstituted ] in the inside of a formula, and  $R^1$ . A protection water repellent composition for buildings, wherein a contains a colloidal silica core silicone shell body which comprises 20 to 95 % of the weight of shell of polyorganosiloxane expressed with the number of 1.80–2.20 as the main ingredients.

[Claim 6]The protection water repellent composition for buildings according to claim 5 containing alcohols further.

[Claim 7](a) 80 to 5 % of the weight of cores, and (b) average composition formula  $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$  of colloidal silica .... (I)

a hydrocarbon group univalent [ a hydrogen atom, substitution, or unsubstituted ] in the inside of a formula, and  $R^1$ . A textiles processing agent, wherein a contains 5 % of the weight of colloidal silica core silicone shell bodies which comprise 20 to 95 % of the weight of shell of polyorganosiloxane expressed with the number of 1.80–2.20, and 95 % of the weight of water.

---

[Translation done.]

#### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]The protection water repellent composition for coats in which this invention contained the colloidal silica core silicone shell body, It is involved in a release agent composition, the protection water repellent composition for buildings, and a textiles processing agent, The protection water repellent composition for coats which gives resistance to contamination and water repellence especially to coats, such as a car, It excels in a mold-release characteristic, and it is related with the textiles processing agent excellent in stability, without generating an oil droplet on the protection water repellent composition for buildings which gives resistance to contamination and water repellence to the wall surface of the possible release agent composition of forming the high tunic of pliability in a metallic mold etc., and a

building, etc., and fibrin material.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, pollution-free-izing or safety-and-hygiene-izing of various coating agents containing organic solvents, such as a paint and adhesives, is strongly demanded by environmental protection, safety-and-hygiene side, etc. For this reason, the use of an emulsion type coating agent is being expanded and it is observed also in the field which is using solvent type coating.

[0003]In connection with the above-mentioned situation, advanced coat performance is being required also in an emulsion type coating agent. Although colloidal silica is added to an organic polymer emulsion and reforming coat performance is widely performed for this purpose, There is a fault that the mutual connection with organic polymer and silica is weak, and cannot avoid degradation in the field of endurance called a water resisting property, alkali resistance, etc. of a coat in the long run as the result.

[0004]There were the following problems in the conventional coat. If the coat of a car is usually in a nature, it is in the state of being very much easy to become dirty, by the scattered mist from dust, \*\*\*\*\*, the ground and mud, exhaust gas, the wear mist of a tire, tar and a pitch, factory smoke, a construction site, or a farm, etc. And these have adhered in washing in cold water or easy washing so firmly that it is very much hard to fall. These not only spoil the fine sight of a coat, but serve as a powerful enemy of a coat who advances degradation of a coat with storm sewage, sunrays, oxygen, etc. soon.

[0005]Thus, the conventional methods used for recovering based on the contamination-ized paint film state are a rubbing compound, cleaning by a cleaner wax and heavy duty detergent, etc., and had required remarkable hard work. If it is in a rubbing compound and heavy duty detergent without the function which forms a coat protective film, Advance of contamination or degradation cannot be stopped, on the other hand, although car wax including a cleaner wax with the function which forms a protective film can maintain a state beautiful temporarily in fine sight, when, contamination, and degradation advance and they cannot maintain beauty at a long period of time. And the function in which the painted surface in the state where it polluted and deteriorated in this way already crawls water will be lost.

[0006]If it becomes such, it cannot but clean again and cannot but recover. In the meantime, one month is a limit from about two weeks. Since the glazing coat to form consists of nature, a synthetic-wax ingredient, oil and fat, and nonvolatile high-polymer silicone if there is especially car wax, the opposite effect which gives adhesiveness and promotes advance of contamination from coat original on the contrary is also seen.

[0007]Although there is Japanese Patent Application No. No. 319283 [ 63 to ] "preventable contamination agent for coats of a car" to cancel such a conventional fault, this is a high-melting point and a means which is going to form hard polyolefin films, and the improvement has not resulted in the completeness of what is carried out considerably.

[0008]There were the following problems in a release agent. From before organic system resin of various kinds of thermosetting or thermoplasticity, or various kinds of rubbers by methods, such as pressing and injection molding. In the process fabricated to the mold goods of rubber goods, such as a plastic, a rubber hose, a tire, it prevents mold goods agglutinating a metallic mold, and in order to make mold goods easy to pick out from a metallic mold, the release agent is used.

[0009]The external metallic mold release agent used applying to a metallic mold and the internal addition type release agent added and used for the inside of mold goods are one of such release agents.

[0010]Generally, an external metallic mold release agent carries out emulsification dispersion of the nonresponsive silicone oil underwater using the solution dissolved in the volatile organic solvent, or a surface-active agent, is made into an emulsion, and is used by applying to the metallic mold surface.

[0011]However, in such an external metallic mold release agent (only henceforth a release agent), since a release agent adheres to mold goods and shifts to mold goods from a metallic mold when releasing mold goods from mold from a metallic mold, it is necessary to compensate this. Therefore, there was a fault of the amount of the release agent used having increased and

becoming uneconomical.

[0012] Since the process except the release agent which adhered when the dirt of the metallic mold became intense in order to apply a release agent frequently, a process became complicated since the process of removing dirt occurs frequently, and paint etc. were further performed to mold goods at a next process was needed, there was a fault that the production cost of mold goods went up.

[0013] On the other hand, in order to solve such a fault, for example like the release agent composition which uses ORGANO silazane siloxane polymer, Although the silicone film formation type release agent which forms the tunic which adhered to the metallic mold surface was proposed (JP,3-11248,B), there was a fault that the endurance of a tunic was not enough and was insufficient also in a mold-release characteristic. With the combination of silicone resin and phenyl group content polyorganosiloxane. Although the trial which is going to improve the endurance and the mold-release characteristic of a tunic is also proposed (JP,5-24047,A), Since it was the solution type which dissolved in the volatile organic solvent, there was a problem in respect of safety, and since it was inflexible, were able to receive the tunic and it was not able to be used for flexible type for shaping like the vulcanizing bladder used at the time of tire shaping.

[0014] There were the following problems in a structural protective film. The surface deteriorates in response to the influence of exhaust gas, acid rain, sand dust, etc., salt damage, a frost damage, etc., and the outside surface of the wall surface of a building, a roofing tile, etc. has the problem that a fine sight falls. Therefore, the method of preventing the fall of the fine sight of a building outside surface and the method of repairing the outside surface to which the fine sight fell are examined variously. The outside surface is washed using a detergent for example as a method of repairing, and there is a method of removing dirt. However, even if removable, since it is influenced by detergent, a brush, etc., by the time the dirt in which the method of using a detergent adhered to the outside surface raises a surface fine sight again, it will not result. Although applying the aqueous emulsion which used wax components, such as hydrocarbon, as the main ingredients, and an organic solvent solution as a fine sight improver after washing was also proposed, there were problems accompanying the reattachment of dirt and a waterproof defect by the contamination of dust, such as flow omission of a coat and exfoliation. Although the coating agent etc. which use gypsum fibrosum as the main ingredients were proposed, there was a problem of generating of the crack on the surface of a coat by the contraction at the time of hardening, curvature, etc. The coating agent which uses a silane compound and a polysiloxane as the main ingredients is applied to porosity inorganic materials, such as concrete, etc., although the method of giving water repellence and preventing degradation is known (JP,57-126878,A.) It is not fully satisfied to the fine sight protection over the long period of time of the outside surface of the wall surface of JP,62-197369,A, JP,1-292089,A, JP,2-70787,A, refer to JP,2-150477,A, and a building, a roofing tile, etc.

[0015] There were the following problems in textiles processing. From the former, to this cotton, hemp, silk, wool, Angora, and MO, natural fiber; rayon like A, A semi-synthetic fiber like regenerated fiber; acetate like Bemberg; Polyester, Polyamide, polyacrylonitrile, polyvinyl chloride, vinylon, polyethylene, Polypropylene, a synthetic fiber like spandex; in order to give water repellence, waterproofness, pliability, smooth nature, crease proofing property, compression recoverability, etc. to fibrin material, such as an inorganic fiber like glass fiber, carbon fiber, and silicone carbide textiles, various kinds of textiles processing agents have been proposed and used.

[0016] For example, the textiles processing agent which used as base resin the emulsion with a mean particle diameter of not less than 300 nm which emulsified carboxyl denaturation polyorganosiloxane using one sort of an anionic system surface-active agent and a nonionic surface active agent or two sorts or more is proposed by JP,55-152864,A.

[0017] However, the textiles processing agent which used the emulsion of this carboxyl denaturation polyorganosiloxane as base resin, The stability in processes needed at the time of textiles processing, such as churning, circulation, and a diaphragm of a treating solution (mechanical stability), Since the stability (dilution stability) by dilution (dilution by water, such as

20 times – 100 times) and the stability (combination stability) under concomitant use with various additive agents are insufficient, The serious fault of this emulsion breaking, denaturation polyorganosiloxane floating on a treatment bath, and this serving as an oil droplet (called an oil spot) on fibrin material, and becoming a stain is \*\*\*\*\*.

[0018] Since it was inferior to adhesion with the carboxyl denaturation polyorganosiloxane itself and textiles, washing resistance was low, and the strength of the characteristics, such as water repellence, waterproofness, pliability, smooth nature, crease proofing property, and compression recoverability, was not a satisfaction \*\*\*\* thing, either.

[0019] On the other hand, the water-repellent chemical for textiles which used as base resin the acrylic silicone series graft copolymer which carries out radical copolymerization of a radical polymerization nature silicone macro monomer and the acrylate (meta) is proposed by JP,7-97770,A.

[0020] However, the acrylic silicone series graft copolymer which is base resin of this processing agent, And in order to have to apply a solution polymerization method in order to manufacture the radical polymerization nature silicone macro monomer which is the raw material, and to consider it as the processing agent of a drainage system eventually, desolventization and the process of emulsification are required and it is dramatically inferior to productivity.

[0021] And the emulsified matter of the acrylic silicone series graft copolymer produced by doing in this way, Since mechanical stability, dilution stability, and combination stability were inferior like the emulsion of the carboxyl denaturation polyorganosiloxane of above-mentioned JP,55-152864,A, there was a fault that there could be no problem of an oil spot or the characteristics, such as water repellence, could not fully be revealed.

[0022]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made against the background of the technical problem of the above conventional technologies, and forms the coat which was excellent in coats, such as a car, at weatherability, adhesion, a water resisting property, and heat resistance, and resistance to contamination and water repellence are maintained at a long period of time, It aims at providing the protection water repellent composition for coats which protects the fine sight of a coat from natural pollution or degradation.

[0023] An object of this invention is to provide the release agent composition which is excellent in the type for shaping at a mold-release characteristic, heat resistance, and endurance, and forms the high tunic of pliability, and maintains the release effect between various organic system resin, rubber goods, and the type for shaping over a long period of time.

[0024] An object of this invention is to provide the protection water repellent composition for buildings which forms the coat excellent in weatherability, adhesion, a water resisting property, and heat resistance in a wall surface, a roofing tile, etc. of a building, maintains resistance to contamination and water repellence at a long period of time, and protects the fine sight of those outside surfaces from natural pollution or degradation.

[0025] An object of this invention is to provide the textiles processing agent which did not generate an oil spot to fibrin material, and could give durable water repellence, waterproofness, pliability, smooth nature, crease proofing property, and compression recoverability, and was excellent in mechanical stability, dilution stability, combination stability, and temporal stability.

[0026]

[Means for Solving the Problem] A protection water repellent composition for coats containing a silica core silicone shell body which combines polyorganosiloxane with colloidal silica via a siloxane bond, and changes as a result of repeating examination wholeheartedly, in order that this invention persons may attain an aforementioned problem, A release agent composition, a protection water repellent composition for buildings, and a textiles processing agent find out that the above-mentioned purpose can be attained, and came to complete this invention.

[0027] This invention Namely, 80 to 5 % of the weight of cores of (a) colloidal silica, (b) Average composition formula  $R^1_a SiO_{(4-a)/2} \dots$  (I) (a hydrogen atom among a formula  $R^1$ .) Or a substitution or unsubstituted univalent hydrocarbon group and a provide a protection water repellent composition for coats containing a KOIDARUSHIRIKA core silicone shell body which

comprises 20 to 95 % of the weight of shell of polyorganosiloxane expressed with the number of 0.8–3.0.

[0028] This invention 80 to 5 % of the weight of cores of (a) colloidal silica, (b) Average composition formula  $R^1_a SiO_{(4-a)/2} \dots$  (I) (a hydrogen atom among a formula  $R^1$ .) Or a substitution or unsubstituted univalent hydrocarbon group and a provide a release agent composition which contains a colloidal silica core silicone shell body which comprises 20 to 95 % of the weight of shell of polyorganosiloxane expressed with the number of 0.8–3.0 as the main ingredients.

[0029] This invention 80 to 5 % of the weight of cores of (a) colloidal silica, (b) Average composition formula  $R^1_a SiO_{(4-a)/2} \dots$  (I) (a hydrogen atom among a formula  $R^1$ .) Or a substitution or unsubstituted univalent hydrocarbon group and a provide a protection water repellent composition for buildings containing a colloidal silica core silicone shell body which comprises 20 to 95 % of the weight of shell of polyorganosiloxane expressed with the number of 0.8–3.0.

[0030] This invention 80 to 5 % of the weight of cores of (a) colloidal silica, (b) Average composition formula  $R^1_a SiO_{(4-a)/2} \dots$  (I) (a hydrogen atom among a formula  $R^1$ .) Or a substitution or unsubstituted univalent hydrocarbon group and a provide 5 % of the weight of colloidal silica core silicone shell bodies which comprise 20 to 95 % of the weight of shell of polyorganosiloxane expressed with the number of 0.8–3.0, and a textiles processing agent containing 95 % of the weight of water.

[0031] A colloidal silica core silicone shell body used in this invention is an ingredient which forms an elastomer-like hardened material, after water is removed, and polyorganosiloxane of the (b) ingredient covers one colloidal silica particle of the (a) ingredient.

[0032] If it is a thing of a simpler system and says in more detail, with this core shell object. 1) What both ends of polyorganosiloxane combined via a silica surface and a siloxane bond, 2) A piece end of polyorganosiloxane joins together via a silica surface and a siloxane bond, and other ends comprise three kinds of gestalten of what was blocked with a hydroxyl group, and a thing in which both ends of 3 polyorganosiloxane are blocked by hydroxyl group, and do not have a siloxane bond with a silica surface.

[0033] And according to concomitant use of 3, 4 functionality alkoxysilane, or a chain end stop, a kind of these gestalten increases and will become complicated. With a colloidal silica core silicone shell body, colloidal silica is used as a core, composition with which silicone covered at least a part is used as the main ingredients here, and silicone particles etc. which were separated may be contained a little.

[0034] Colloidal silica of the (a) ingredient used in this invention carries out the designation of the underwater dispersing element which makes  $SiO_2$  a basic unit, and a 30–150-nm thing is [ mean particle diameter of 4–300 nm ] preferably suitable especially in this invention. Although there are both sides of acidity and alkalinity from that property sort as this colloidal silica, these can be suitably chosen by conditions at the time of an emulsion polymerization. For example, when performing an emulsion polymerization under acid conditions using an anionic system surface-active agent, use of acid colloidal silica is preferred.

[0035] A content part of polyorganosiloxane shell of the (b) ingredient used in this invention is chosen in 20 to 95% of the weight of the range. At less than 20 % of the weight, while rebound resilience, pliability, etc. fall greatly and lack in the elastomer characteristic, it becomes a protective film inferior to sufficient weatherability, adhesion, a water resisting property, heat resistance, water repellence, and resistance to contamination. On the other hand, if it exceeds 95 % of the weight, it will not fully come to give the reinforcement nature of colloidal silica to polyorganosiloxane, and sufficient intensity as a coat will not be obtained, and membrane formation nature will also get worse.

[0036] Although the ORGANO siloxane of the (b) ingredient used for this invention is a thing with 2–10 silicon atoms which have a structural unit expressed with the aforementioned (I) type, and do not contain a hydroxyl group and this structure in particular does not limit straight chain

shape, branched state, annular, etc., a thing with cyclic structure is preferred.

[0037] Since it will be hard to incorporate colloidal silica into siloxane micell here when performing an emulsion polymerization if the number of silicon atoms exceeds 10, What cannot participate in formation of a core shell object arises, and it becomes the emulsion with which colloidal silica and polyorganosiloxane of a free state besides the target core shell object coexisted as a result. Since it becomes a siloxane which a polycondensation reaction occurs at the time of early stages of emulsification, and exceeds ten silicon atoms in a hydroxyl group content siloxane and the above-mentioned problem arises, use is not preferred.

[0038] As an ORGANO siloxane of the above-mentioned (b) ingredient, Pass concretely and KISAME chill cyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, Decamethyl cyclopentasiloxane, a 1,3,5,7-tetramethyl 1,3,5,7-tetraphenyl siloxane, Ring compounds, such as 1,3,5,7-tetrabenzyl tetramethyl cyclotetrasiloxane and 1,3,5,7-tris-(3,3,3-trifluoropropyl) trimethyl cyclotetrasiloxane, are illustrated, and these are used as independent or two or more sorts of mixtures.

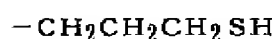
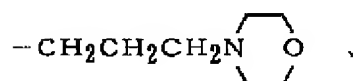
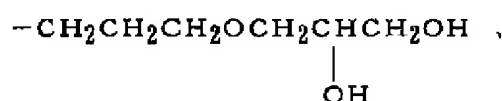
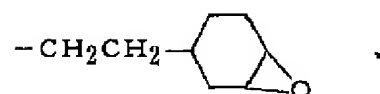
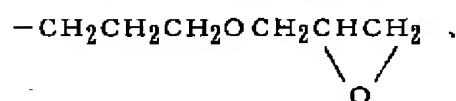
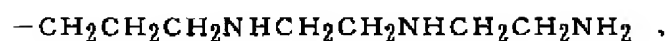
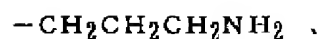
[0039]  $R^1$  combined on a silicon atom of polyorganosiloxane shell of the (b) ingredient is a hydrocarbon group of a hydrogen atom, substitution, or unsubstituted monovalence.

[0040] as an unsubstituted hydrocarbon group — a methyl group, an ethyl group, and a propyl group — passing — a KISHIRU group. an octyl group and a decyl group — passing — straight chains, such as a KISADESHIRU group and an octadecyl group, or a branched state alkyl group. aryl groups, such as a phenyl group, a naphthyl group, and a xenyl group, benzyl, beta-phenylethyl group, a methylbenzyl group, and naphthyl — a methyl group — cycloalkyl groups, such as an aralkyl group and a cyclohexyl group, and a cyclopentylic group, etc. are illustrated.

[0041] A basis which, on the other hand, replaced a hydrogen atom of an unsubstituted organic group illustrated above with a halogen atom like fluoride or chlorine as a hydrocarbon group of substitution is mentioned, and a 3,3,3-trifluoropropyl group, 3-fluoropropyl group, etc. are illustrated as such a thing.

[0042] As an organic group of another monovalence in the (b) ingredient, a carbon atom and a hydrogen atom, An organic functional group furthermore constituted with at least one sort of atoms among nitrogen and oxygen, Or since it excels in adhesion over a substrate etc. when a colloidal silica core silicone shell body which a basis containing an ethylene nature unsaturation group is mentioned, and contains such an organic functional group or an ethylene nature unsaturation group is used, endurance is better.

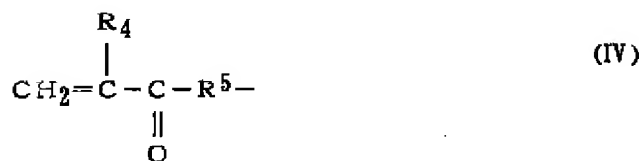
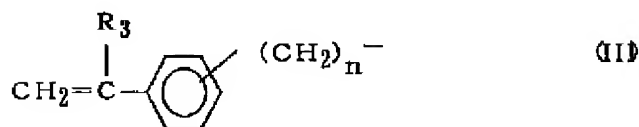
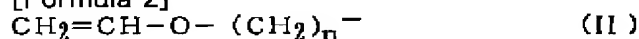
[0043] as such an organic functional group — for example [Formula 1]



\*\*\*\* is mentioned.

[0044]As a basis containing an ethylene nature unsaturation group, it is a general formula.

[Formula 2]



It comes out and what is expressed is mentioned. In addition, it is general formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{(CH}_2\text{)}_n-$  as a basis containing an ethylene nature unsaturation group.... What is expressed with (V) is mentioned. However, n shows an integer of 0-10 among a formula of the above-mentioned (II) - (V).

[0045]As a basis containing an ethylene nature unsaturation group expressed with the above-mentioned (II) type, a BINIROKI Cipro pill group, a BINIROKISHI ethoxypropyl group, a BINIROKISHI ethyl group, a BINIROKISHI ethoxyethyl group, etc. are mentioned, and they are a BINIROKI Cipro pill group and a BINIROKISHI ethoxypropyl group preferably.



[0046] a case where an ethylene nature unsaturation group is expressed with the above-mentioned (III) type —  $R^3$  — a hydrogen atom or an alkyl group of the carbon numbers 1–6 — they are a hydrogen atom or a methyl group preferably. Make an ethylene nature unsaturation group expressed with such a (III) type into an included basis, and then, a vinyl phenyl group, 1-(vinylphenyl) ethyl group, and 2-(vinylphenyl) (an ethyl group.) (Vinylphenyl) A methyl group, an isopropenyl phenyl group, 2-(vinylphenoxy) ethyl group, 3-(vinyl benzoyloxy) propyl group, 3-(isopropenyl benzoylamino) propyl group, etc. are mentioned, and it is a vinyl phenyl group, 1-(vinylphenyl) ethyl group, and 2 preferably. — (vinylphenyl) (it is an ethyl group.)

[0047] When an ethylene nature unsaturation group is expressed with the above-mentioned (IV) type,  $R^4$  is a hydrogen atom or a methyl group.  $R^5$  is a basis expressed with an alkylene group of the carbon numbers 1–6, —O—, —S—, and —N( $R^6$ )  $R^7$ —, and a hydrocarbon group of the carbon numbers 1–6 or (meta-) an acrylyl group, and  $R^7$  of  $R^6$  are the alkylene groups of the carbon numbers 1–6. As a basis containing an ethylene nature unsaturation group expressed with this (IV) type, gamma-acryloxypropyl group, gamma-methacryloxypropyl group, an N-methacryloyl N-methyl-gamma-aminopropyl group, An N-acryloyl N-methyl-gamma-aminopropyl group, a N,N-bis-(methacryloyl)-gamma-aminopropyl group, etc. are mentioned, and they are an N-methacryloyl N-methyl-gamma-aminopropyl group and an N-acryloyl N-methyl-gamma-aminopropyl group preferably.

[0048] As a basis containing an ethylene nature unsaturation group expressed with the above-mentioned (V) type, a xenyl group, 7-octenyl group, etc. are mentioned to a vinyl group, an allyl group, a gay allyl group, and 5-, and they are a vinyl group and an allyl group preferably.

[0049] a basis containing this organic functional group and an ethylene nature unsaturation group receives a total amount of  $R^1$  in said (I) type — usually — 0.01–25-mol % — it is 0.05–5-mol% of within the limits preferably. In less than 0.01%, an improvement effect of the endurance of a constituent is small, and when 25-mol % is exceeded conversely, there is a possibility that adhesion [ as opposed to / become / a coat formed of coating treatment / too much / hard / a substrate ] may worsen.

[0050] In order to introduce a basis containing still such an organic functional group or an ethylene nature unsaturation group, The ORGANO siloxane containing a silane compound containing these organic functional groups, a silane compound containing an ethylene nature unsaturation group, the ORGANO siloxane containing an organic functional group, or an ethylene nature unsaturation group can be used.

[0051] As a silane compound containing an organic functional group, 3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, 3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(aminoethyl)-3-aminopropyl triethoxysilane, N-triethylenediamine propylmethyl dimethoxysilane, These mixtures besides being 3-glycidoxypropyl-methyldiethoxysilane, 3, and 4-epoxycyclohexyl ethyltrimethoxysilane etc. can be mentioned.

[0052] As a silane compound (b-2) containing an ethylene nature unsaturation group, For example, 3-acryloxypropylmethyldiethoxysilane, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-glycidoxypropylmethyldimethoxysilane, mercapto propyltrimethoxysilane, Trifluoropropyl trimethoxysilane, 3-carboxypropyl methyl dimethoxysilane, (BINIROKI Cipro pill) Methyl dimethoxysilane, methyl dimethoxysilane (BINIROKISHI ethoxypropyl), p-vinyl phenylmethyldimethoxysilane, 1-(m-vinylphenyl) methyldimethyl isopropoxysilane, 2-(p-vinylphenyl) ethyl methyl dimethoxysilane, 3-(p-vinylphenoxy) propyl triethoxysilane, 3-(p-vinylbenzo yloxy) propylmethyl dimethoxysilane, 1-(p-vinylphenyl) ethyl methyl dimethoxysilane, a 1-(o-vinylphenyl)-1,1,2-trimethyl 2,2-dimethoxydisilane, 1-(p-vinylphenyl)-1,1-diphenylethyl 3,3-diethoxy disiloxane, m-vinylphenyl-[(3-triethoxy silyl) propyl] diphenylsilane, [3-(p-isopropenyl benzoylamino) propyl] Phenyldipropoxysilane, N-methacryloyl N-methyl-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-acryloyl N-methyl-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N,N-bis(methacryloyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, N,N-bis(acryloyl)-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-methacryloyl N-methyl-3-aminopropyl phenyl diethoxysilane, The 1-methacryloxypropyl 1 and 1, 3-trimethyl 3, 3-dimethoxy disiloxane, Xenyl methyldiethoxysilane, 3-octenyl ethyldiethoxysilane, etc. are illustrated to

vinylmethyldimethoxysilane, vinyl ethyl diisopropoxysilane, allyl methyl dimethoxysilane, and 5-, and these are used as independent or two or more sorts of mixtures.

[0053] On the other hand as an ORGANO siloxane (b-3) containing an organic functional group, trimethyl triphenylcyclotrisiloxane, Tris (3,3,3-trifluoropropyl) trimethyl cyclotrisiloxane, 1,3,5,7-tetra (3-aminopropyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra [N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl] tetramethyl cyclotetrasiloxane, Annular things, such as 1,3,5,7-tetra (3-mercaptopropyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane and 1,3,5,7-tetra (3-glycidoxy propyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane, are illustrated.

[0054] As an ORGANO siloxane (b-4) containing an ethylene nature unsaturation group, 1,3,5,7-tetra (3-methacryloxypropyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra (3-acryloxypropyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra (3-carboxypropyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra (BINIROKI Cipro pill) tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra (BINIROKISHI ethoxypropyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra (p-vinylphenyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra [1-(m-vinylphenyl) methyl] tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra [2-(p-vinylphenyl) ethyl] tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra [3-(p-vinylphenoxy) propyl] tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra [3-(p-vinylbenzoyloxy) propyl] tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra [3-(p-isopropenyl benzoylamino) propyl] tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra (N-methacryloyl N-methyl-3-aminopropyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra (N-acryloyl N-methyl-3-aminopropyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra [N,N-bis(methacryloyl)-3-aminopropyl] tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra [N,N-bis(acryloyl)-3-aminopropyl] tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1, 3, 5, 7-tetravinyl tetramethyl cyclotetrasiloxane, Octavinyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5-TORIBI nil trimethyl cyclotrisiloxane, Ring compounds, such as 1,3,5,7-tetraallyl tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1,3,5,7-tetra (5-hexenyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane, and 1,3,5,7-tetra (7-octenyl) tetramethyl cyclotetrasiloxane, are illustrated. These are independent or can be used as two or more sorts of mixtures. In addition to this, an organosiloxane oligomer containing straight chain shape, a branched state organic functional group, or an ethylene nature unsaturation group may be used. In however, the case of an organosiloxane oligomer of straight chain shape or branched state organic functional group content. Although molecular chain terminals in particular are not restricted, from a viewpoint of the ease of handling, or the introduction nature of an organic functional group to polyorganosiloxane to generate. As for molecular chain terminals, what is blocked with organic groups other than a hydroxyl group, for example, an alkoxy group, a trimethylsilyl group, a dimethylvinyl silyl group, a methylphenyl vinyl silyl group, a methyldiphenyl silyl group, a 3,3,3-trifluoropropyl dimethylsilyl group, etc. is preferred.

[0055] And the ORGANO siloxane of the (b) ingredient which was mentioned above or a silane compound containing an organic functional group used as occasion demands, A silane compound containing an ethylene nature unsaturation group, the ORGANO siloxane containing an organic functional group, or the ORGANO siloxane containing an ethylene nature unsaturation group, It is blended so that a silicone shell part in a colloidal silica core silicone shell body concerning this invention may be 20 to 95 % of the weight.

[0056] Next, a manufacturing method of a constituent concerning this invention is explained.

[0057] First, colloidal silica of the (a) ingredient and the ORGANO siloxane ORGANO siloxane of the (b) ingredient, And the ORGANO siloxane containing a silane compound, an organic functional group, or an ethylene nature unsaturation group which contained an organic functional group or an ethylene nature unsaturation group if needed, Shear mixing of the homogenizer etc. is used and carried out under existence of a surface-active agent among an aqueous medium, and a colloidal silica core silicone shell body emulsion is prepared by carrying out a polycondensation under existence of an effective dose of emulsifiers or an emulsifier mixture.

[0058] Subsequently, various kinds of volatility or nonvolatile oils which are used from the former about a protection water repellent composition for coats, It can manufacture by blending suitably optional components, such as a blocking agent, abrasive soap, an antifreeze, a viscosity modifier, pH modifier, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an antiseptic, a rust-proofer, perfume, colorant, a resinating agent, a surface-active agent, a cross linking agent, and a condensation

catalyst.

[0059]About a release agent composition, it can manufacture by blending suitably optional components, such as various kinds of mineral powder currently used from the former, an adhesive improver, a curing catalyst, a viscosity modifier, pH modifier, an antioxidant, an antiseptic, a rust-proofer, perfume, and colorant.

[0060]Various kinds of volatility or nonvolatile oils which are used from the former about a protection water repellent composition for buildings, It can manufacture by blending suitably optional components, such as a blocking agent, abrasive soap, an antifreeze, a viscosity modifier, pH modifier, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an antiseptic, a rust-proofer, perfume, colorant, an adhesive improver, and a resinating agent.

[0061]About a textiles processing agent, it can manufacture by blending suitably optional components, such as a various kinds of volatility [ which is used from the former ] or nonvolatile oils, and resinating agent, a surface-active agent, an antiseptic, perfume, colorant, a cross linking agent, and a condensation catalyst.

[0062]At the same time an emulsifier mentioned above plays a role of a surface-active agent for making the ORGANO siloxane of the (b) ingredient, and a colloidal silica core silicone shell body to generate mainly emulsify, (a) It is what commits a catalyst of a polycondensation reaction with the ORGANO siloxane containing a silane compound, an organic functional group, or an ethylene nature unsaturation group containing an organic functional group or an ethylene nature unsaturation group used by ingredient, the (b) ingredient, and necessity, Selection use of an anionic system surface-active agent or the cation system surface-active agent can be carried out suitably.

[0063]As such an anionic system surface-active agent, it is general formula  $R^8C_6H_4SO_3H$ . --- (VII),  $R^8OSO_3H$  ... (VIII),  $R^9CH=CH(CH_2)_nSO_3H$  ... (IX) and  $R^9CH_2CH(OH)(CH_2)_nSO_3H$  --- (X) (however)  $R^8$  in a formula An aliphatic hydrocarbon group of monovalence with 6-30 carbon atoms,  $R^9$  -- an aliphatic hydrocarbon group of monovalence with 1-30 carbon atoms. n and m -- (IX) -- an integer that the number of total carbon in a type and (X)-type surface-active agent is set to 6-30 -- it is -- a mixture of aliphatic series substitution benzenesulfonic acid shown, respectively, aliphatic series hydrogen sulfate or unsaturation aliphatic sulfonic acid, and hydroxylation aliphatic sulfonic acid is used suitably.

[0064]here -- a (VII) type and (VIII) --  $R^8$  in a formula -- 6-30 carbon atoms -- it being an aliphatic hydrocarbon group of monovalence of 6-18 preferably, and, For example, it passes and a KISHIRU group, an octyl group, a decyl group, dodecyl, a cetyl group, a stearyl group, a myricyl group, an oleyl group, a nonenyl group, an octynyl group, a phytlyl group, a pentadeca dienylyl group, etc. are mentioned.

[0065] $R^9$  in a (IV) type and a (X) type -- 1-30 carbon atoms -- it is an aliphatic hydrocarbon group of monovalence of 6-18 preferably, for example, an aliphatic hydrocarbon group of the same monovalence as  $R^8$  is mentioned.

[0066]As a such (VII) type or (VIII)-type anionic system surface-active agent, It passes and KISHIRU benzenesulfonic acid, octylbenzenesulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, Sept Iles benzenesulfonic acid, octyl sulfate, lauryl sulfate, oleyl sulfate, Sept Iles sulfate, etc. are illustrated.

[0067]As a (IX)-type anionic system surface-active agent, tetra decene sulfonic acid is illustrated, for example, and hydroxytetradecanesulfonic acid is illustrated as a (X)-type anionic system surface-active agent.

[0068]It can be used by using together a weak anionic system surface-active agent of a catalysis with a polymerization catalyst. As such an anionic system surface-active agent, above-mentioned (VII)-type aliphatic series substitution benzenesulfonic acid, (VIII) The aliphatic series hydrogen sulfate of a formula or (IX), sodium salt of a mixture of (X)-type unsaturation aliphatic sulfonic acid and hydroxylation aliphatic sulfonic acid, Potassium salt, ammonium salt, etc. are mentioned and specifically Sodium dodecylbenzenesulfonate, Octyl sodium benzenesulfonate, dodecylbenzenesulfonic acid ammonium, Sodium lauryl sulfate, ammonium lauryl sulfate,

triethanolamine lauryl sulfate, tetra decene sulfone sodium, and sodium hydroxytetradecanesulfonate is illustrated.

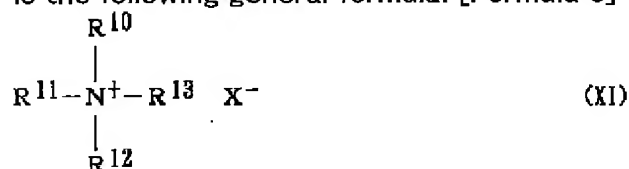
[0069] Besides a (VII) type or (VIII)-type anionic system surface-active agent mentioned above, For example, polyoxyethylene (4) lauryl ethereal sulfate, polyoxyethylene (13) Sept Iles ethereal sulfate, Polyoxyethylene 6 stearyl-ether sulfuric acid, polyoxyethylene (4) sodium lauryl sulfate, Polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate ester or its salts, such as polyoxyethylene (4) octylphenyl ether ammonium sulfate, Polyoxyethylene (3) lauryl ether carboxylic acid, polyoxyethylene (3) stearyl-ether carboxylic acid, Although one sort, such as polyoxyethylene-alkyl-ether carboxylate, such as polyoxyethylene (6) lauryl ether sodium carboxylate and polyoxyethylene (6) octyl ether sodium carboxylate, or a salt of those, or two sorts or more can be used, It is not limited to these at all.

[0070] As a polymerization catalyst used together with the above-mentioned anionic surface active agent, Usually, although an acid catalyst of a mixture of aliphatic series substitution benzenesulfonic acid, aliphatic series hydrogen sulfate and unsaturation aliphatic sulfonic acid which are used as a polymerization catalyst of a low-molecular-weight ORGANO siloxane, and hydroxylation aliphatic sulfonic acid, chlorine, sulfuric acid, phosphoric acid, etc. is used suitably, Any catalyst can be used for that not with a thing limited to these in any way but with a catalyst which can polymerize a low-molecular-weight ORGANO siloxane under existence of water.

[0071] The amount of this anionic surface active agent used, A silane compound, an organic functional group, or an ethylene nature unsaturation group containing an organic functional group or an ethylene nature unsaturation group used by ingredient, the (b) ingredient, and necessity to total quantity 100 weight section of the contained ORGANO siloxane (a) 0.5 – 20 weight section, It is more preferred to use 0.5 to 10 weight section especially, if less than 0.5 weight section, the stability of an emulsion may dissociate bad, if 20 weight sections are exceeded, an emulsion may thicken and mobility may worsen.

[0072] When using a polymerization catalyst together, the amount in particular of polymerization catalyst used is not limited, but. (a) It is preferred to consider it as 0.05 – 10 weight section to total quantity 100 weight section of the ORGANO siloxane containing a silane compound, an organic functional group, or an ethylene nature unsaturation group containing an organic functional group or an ethylene nature unsaturation group used by ingredient, the (b) ingredient, and necessity.

[0073] As a cation system surface-active agent which can be used as a surface-active agent, it is the following general formula. [Formula 3]



(however, as for  $\text{R}^{10}$  in a formula, as for six or more with a number of carbon atoms aliphatic series monovalent hydrocarbon groups,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ , and  $\text{R}^{13}$ , the organic group of monovalence and X are a hydroxyl group, a chlorine atom, or a bromine atom, respectively.) -- the quaternary-ammonium-salt system surface-active agent shown is preferred.

[0074] (XI) In a formula, as for  $\text{R}^{10}$ , six or more carbon atom numbers are an aliphatic hydrocarbon group of 8–18 preferably, for example, -- passing — a KISHIRU group, an octyl group, a decyl group, dodecyl, a cetyl group, a stearyl group, a myricyl group, and an oleyl group – it passes and a KISADESHIRU group, a nonenyl group, an octynyl group, a phytyl group, a pentadeca dienyl group, etc. are mentioned.  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ , and  $\text{R}^{13}$  are the organic groups of congener or monovalence of a different kind, respectively, For example, cycloalkyl groups, such as aryl groups, such as alkenyl groups, such as alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, and a propyl group, a vinyl group, and an allyl group, a phenyl group, a xenyl group, and a naphthyl group, and a cyclohexyl group, etc. are mentioned.

[0075] As such a (XI)-type quaternary-ammonium-salt system surface-active agent, Lauryl

trimethylammonium hydroxide, stearyl trimethylammonium hydroxide, Dioctyl dimethylammonium hydroxide, distearyl dimethyl ANMMONIUMU hydroxide, Chloridation lauryl trimethylammonium, stearyl chloride trimethylammonium, Cetyltrimethylammonium chloride, JIKORO yl chloride dimethylammonium, chloridation distearyldimethylbenzylammonium, benzal chloride RONIUMU, stearyldimethylbenzylammonium chloride, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0076] Since the catalysis is weak, as for the above-mentioned cation system surface-active agent, using together with a polymerization catalyst is preferred, and as this polymerization catalyst used together, Usually, alkali metal hydroxide used as polymerization \*\*\*\* of the ORGANO siloxane of low molecular weight, such as lithium hydroxide, sodium hydroxide, a potassium hydrate, rubidium hydroxide, and cesium hydroxide, is mentioned.

[0077] The amount of cation system surface-active agent used, A silane compound, an organic functional group, or an ethylene nature unsaturation group containing an organic functional group or an ethylene nature unsaturation group used by ingredient, the (b) ingredient, and necessity to total quantity 100 weight section of the contained ORGANO siloxane (a) 0.5 – 50 weight section, It is preferred to use one to 20 weight section especially, if less than 0.5 weight section, the cationicity of the emulsion itself is insufficient, if the stability of an emulsion may dissociate bad and moreover exceeds 50 weight sections, an emulsion may thicken and mobility may be lost.

[0078] When using a polymerization catalyst together, the amount in particular of polymerization catalyst used is not limited, but. (a) It is preferred to consider it as 0.05 – 10 weight section to total quantity 100 weight section of the ORGANO siloxane containing a silane compound, an organic functional group, or an ethylene nature unsaturation group containing an organic functional group or an ethylene nature unsaturation group used by ingredient, the (b) ingredient, and necessity.

[0079] After blending an optional component which was mentioned above to a colloidal silica core silicone shell body emulsion obtained by an emulsion polymerization, in order to raise the stability of a constituent obtained eventually, It may be used in the range which does not spoil the purpose of this invention, making the Nonion system surface-active agent use together before the above-mentioned surface-active agent and an emulsion polymerization or after an emulsion polymerization.

[0080] as such an Nonion system surface-active agent — as what has that a thing of 6–20 is preferred, and such HLB (hydrophilic oleophilic balance) — for example, Polyoxyethylene (6) lauryl ether, polyoxyethylene (7) Sept Iles ether, Polyoxyethylene (20) stearyl ether, polyoxyethylene (3) octylphenyl ether, Polyoxyethylene (18) nonylphenyl ether, a monostearin acid polyethylene glycol (EO14), A distearic acid polyethylene glycol (EO80), polyoxyethylene (20) hydrogenated castor oil, Monolauric acid polyoxyethylene (20) sorbitan, Monovar Myzin acid polyoxyethylene (20) sorbitan, Monostearin acid polyoxyethylene (6) sorbitan triolein acid polyoxyethylene (20) sorbitan, Tetraoleic acid polyoxyethylene (40) sorbitol, monooleic acid polyoxyethylene (15) glyceryl, Monostearin acid POSOOKISHI ethylene (15) glyceryl, Monovar Myzin acid sorbitan, polyoxyethylene (10) behenyl ether, a polyoxyethylene (10) phytosterol, Although polyoxyethylene (10) polyoxypropylene (4) Sept Iles ether, polyoxyethylene (5) stearylamine, polyoxyethylene (8) stearylpropylenediamine polyoxyethylene (5) Sept Iles ether sodium phosphate, etc. are mentioned, It is not limited to this.

[0081] Since the amount of such Nonion system surface-active agent used will spoil activity as a polymerization catalyst if 500 weight sections are exceeded to account surface-active agent of the ground 100 weight section when using it together before an emulsion polymerization, it is preferred to consider it as zero to 500 weight section.

[0082] In order to hold colloidal silica in the stable state in preparation of said colloidal silica core silicone shell body emulsion, combination of an acid colloidal silica anionic system surface-active agent and an alkaline colloidal silica cation system surface-active agent is chosen.

[0083] The amount of water used in this case a silane compound, an organic functional group, or an ethylene nature unsaturation group containing an organic functional group or an ethylene nature unsaturation group used by the (a) ingredient, the (b) ingredient, and necessity to total quantity 100 weight section of the contained ORGANO siloxane usually, 50 to 500 weight

section, it is 100–300-copy weight preferably, and condensation temperature is usually 5–100 °C.

[0084]When preparing a colloidal silica core silicone shell body emulsion in a constituent concerning this invention, in order to raise intensity of a silicone shell part, a cross linking agent can also be added.

[0085]As this cross linking agent, for example Trimethoxysilane, methyl trimethoxysilane, 4 functional cross linking agents, such as 3 functional cross linking agents, such as vinyltrimethoxysilane, methyl triethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, and trimethoxysilane (3,3,3-trifluoropropyl), and a tetraethoxysilane, can be mentioned.

[0086]An addition of this cross linking agent usually to total quantity 100 weight section of the ORGANO siloxane containing a silane compound, an organic functional group, or an ethylene nature unsaturation group containing an organic functional group or an ethylene nature unsaturation group used by the (a) ingredient, the (b) ingredient, and necessity Ten weight sections, They are five or less weight sections preferably.

[0087]Since a colloidal silica core silicone shell body emulsion in a constituent concerning this invention obtained by the above is acidity or alkalinity, in order to maintain long-term stability, alkali or acid needs to neutralize.

[0088]As this alkaline substance, sodium hydroxide, sodium carbonate, sodium bicarbonate, triethanolamine, etc. are used, for example, and chloride, sulfuric acid, nitric acid, acetic acid, oxalic acid, etc. are used as acid.

[0089]Solids concentration of a colloidal silica core silicone shell body emulsion used for a protection water repellent composition for coats of this invention is usually about 30 to 60 % of the weight preferably 20 to 70% of the weight.

[0090]The protection water repellent composition for coats of this invention should just contain a colloidal silica core silicone shell body emulsion mentioned above, and it is obtained by carrying out arbitrary dose addition of the arbitrary ingredients to such an extent that the purpose of this invention is not spoiled remaining as it is or if needed. Preferably, 0 to 99.9% of the weight of an optional component is added. As this optional component, a thing is mentioned as mentioned above.

[0091]It is for a blocking agent making shape of a protection water repellent composition for coats of this invention paste state (solid state), Carnauba wax which is nature or a composite wax ingredient commonly used from the former, a montanic acid wax, and the derivation wax and a nonpolar composition wax are mentioned to car wax etc.

[0092]These blocking agents can use together and use one sort or two sorts or more, and it is more preferred among a protection water repellent composition for coats of this invention to consider it as 0 to 20 % of the weight especially zero to 25% of the weight.

[0093]Abrasive soap is what gives cleaner nature to a protection water repellent composition for coats of this invention, Kaolin which is the impalpable powder commonly used by car wax etc. from the former, Talc, a quartz rock, diatomaceous earth, perlite, calcium carbonate, zeolite, Alumina, hydrous silicic acids, chrome oxide, titanium oxide, a zinc oxide, iron oxide, Zirconium oxide, silicon oxide, cerium oxide, magnesium oxide, Calcium fluoride, bentonite, montmorillonite, silica, mica, a calcium silicate, zirconium silicate, GY-95, glass, Ceramics, polyolefin powder, nylon powder, polystyrene powder, cellulose powder, Teflon powder, higher-fatty-acid pith AMAIDO, higher-fatty-acid metallic soap, amino acid system powder, silicone series powder, and other synthetic resin powder are mentioned.

[0094]These abrasive soap can use together and use one sort or two sorts or more, and it is more preferred among a protection water repellent composition for coats of this invention to consider it as 0 to 20 % of the weight especially zero to 25% of the weight.

[0095]In order to make still higher cleaner nature give a protection water repellent composition for coats of this invention, an aromatic solvent which is a strong soluble solvent, a chlorinated solvent, an ester solvent, ketones, and other solvents commonly used as an object for washing which does not have an adverse effect on a painted surface may be added.

[0096]The strong solvent of such solubility can use together and use one sort or two sorts or more, and it is more preferred among a protection water repellent composition for coats of this



invention to consider it as 0 to 10 % of the weight especially zero to 20% of the weight.

[0097]It is for an antifreeze preventing freezing of a protection water repellent composition for coats of this invention, Glycols, such as ethylene glycol, propylene glycol, ethanol, and isopropyl alcohol, alcohols, and a thing that has other non-\*\*\*\*\* and is used commonly are mentioned.

[0098]These antifreezes can use together and use a kind or two sorts or more, and it is more preferred among a protection water repellent composition for coats of this invention to consider it as 0 to 10 % of the weight especially zero to 20% of the weight.

[0099]A volatile solvent is an object for volatilization rate adjustment which shortens spreading-activities stroke times, and that to which the boiling point makes a subject an aliphatic solvent 150 \*\* or less or an aliphatic solvent is mentioned.

[0100]These volatile solvents can use together and use one sort or two sorts or more, and it is more preferred among a protection water repellent composition for coats of this invention to consider it as 0 to 20 % of the weight especially zero to 50% of the weight.

[0101]As a surface-active agent for raising the stability of a protection water repellent composition for coats of this invention, an anionic system, a cation system, and the Nonion system surface-active agent which were mentioned above are mentioned.

[0102]These surface-active agents can use together and use one sort or two sorts or more, and it is more preferred among a protection water repellent composition for coats of this invention to consider it as 0.1 to 10 % of the weight especially 0.1 to 20% of the weight. When 20 % of the weight is exceeded, there is a danger that have an adverse effect to a painted surface of a car, or will remain in a formation coat of a denaturation polyorganosiloxane system emulsion, and this coat will be made weak, or spreading activities will become heavy. An effect of stabilization does not show up at less than 0.1 % of the weight.

[0103]An additive agent for making still higher adhesion and film strength give a protection water repellent composition for coats of this invention may be added. For example, trimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, triethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, a tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, Silane compounds, such as tetra (n-propoxy) Silang, and these one kind, or two kinds or more of partial hydrolysate; 3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3, 4-epoxycyclohexyl ethyltrimethoxysilane, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, Organic functional group content silane compounds, such as 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane and 4-ethenyl phenyltrimethoxysilane, And one kind or two kinds or more of these partial hydrolysates or reaction mixtures; 3-aminopropyl group, An N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl group, 3-glycidoxy propyl group, a 3,4-epoxycyclohexyl ethyl group, 3-mercaptopropyl group, a vinyl group, 3-methacryloxypropyl group, organic functional group content poly dimethylsiloxane containing 4-ethenyl phenyl group etc., and these reaction mixture; -- reaction \*\*\*\*\*; of the aforementioned organic functional group content silane compound and organic functional group content poly dimethylsiloxane -- a molecular terminal containing SiH combination -- a trimethylsilyl group. Straight chain shape or a branched state polyorgano hydrogen siloxane closed with an alkoxy group or a hydroxyl group; A molecular terminal which does not contain the aforementioned specific organic functional group A trimethylsilyl group, Straight chain shape closed with an alkoxy group or a hydroxyl group, or branched state polyorganosiloxane; Dibutyltin dilaurate, Dioctyltin laurate, dibutyltin diacetate, octylic acid tin, Organic acid metal salt, such as octylic acid iron and octylic acid zinc : Cobalt, rhodium, Organic metal alcoholates, such as transition metal compound; tetrabutoxytitanium, such as nickel, palladium, and a platinum system; N-butylamine, amines [, such as imidazole, ]; -- morpholine, monoethanolamine, ethylenediamine, and diethylamino ethanol -- passing -- perfect alkyl type methylation melamine resin, such as KISAMETOKISHI methylation melamine resin, and partial alkylation methylation melamine resin - benzoguanamine resin. Amine compounds, such as alkyl ether-ized urea resin; Ethylene glycol diglycidyl ether, Hexanediol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, Glycerin diglycidyl ether, glycerin poly glycidyl ether, Diglycerol poly glycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, Poly glycidyl ether of polyhydric alcohol, such as hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether or bisphenol A diglycidyl ether, or glycidyl ether of p-oxybenzoic acid and phthalic acid diglycidyl ether -- or -- passing -- KISAHIDORO phthalic acid and diglycidyl ether. Epoxy compounds,

such as a vinyl system polymer which furthermore has an epoxy group in a hydantoin ring content epoxy resin and a side chain; Tolylene diisocyanate, its hydrogenation thing, and adduct, Diphenylmethane diisocyanate and its hydrogenation thing, triphenylmethane triisocyanate, and its hydrogenation thing, Pass and A KISAMECHI range isocyanate, xylylene diisocyanate and its hydrogenation thing, isophorone diisocyanate, dianisidine diisocyanate, Isocyanate compounds, such as tolidine di-isocyanate and block polyisocyanate which blocked an isocyanate group; tris-2, 4, and 6 -(1-aziridiny)- 1,3,5-triazine, tris [1-(2-methyl) aziridiny] phosphine oxide -- passing -- KISA [1-(2-methyl) aziridiny] Aziridine compounds, such as Torrijos FATO rear gin; Oxalic acid dihydrazide, Hydrazine compounds, such as malonic acid dihydrazide, succinic acid dihydrazide, glutaric acid dihydrazide, adipic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, sebacic acid dihydrazide, maleic acid dihydrazide, fumaric acid dihydrazide, and itaconic acid dihydrazide, etc. are illustrated.

[0104]These additive agents can use together and use one sort or two sorts or more, and it is more preferred among a protection water repellent composition for coats of this invention to consider it as 0 to 25 % of the weight especially zero to 50% of the weight.

[0105]In addition, even if it blends an ingredient of a viscosity controlling agent, a pH adjuster, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an antiseptic, a rust-proofer, perfume, and colorant with a protection water repellent composition for coats of this invention if needed, it does not interfere.

[0106]In order to add arbitrary ingredients described above to a protection water repellent composition for coats of this invention, . [ whether a colloidal silica \*\*\*\*-\*\*\*\* Korn shell emulsion and other optional components which were mentioned above are only mixed uniformly, and ] Or ingredients other than a colloidal silica \*\*\*\*-\*\*\*\* Korn shell emulsion, What is necessary is to mix uniformly with emulsification or an agitator and just to add a colloidal silica \*\*\*\*-\*\*\*\* Korn shell emulsion to this with emulsion machines, such as a homogenizer, a colloid mill, and a line mixer, beforehand.

[0107]The release agent composition of this invention should just contain a colloidal silica core silicone shell body emulsion mentioned above, and it is obtained by carrying out arbitrary dose addition of the arbitrary ingredients to such an extent that the purpose of this invention is not spoiled remaining as it is or if needed. Preferably, 0 to 99.9% of the weight of an optional component is added.

[0108]As such arbitrary ingredients, mist silica, sedimentation method silica, diatomite, Mica, talc, a zinc oxide, titanium oxide, an aluminum oxide, iron oxide, Cerium oxide, zinc carbonate, calcium carbonate, manganese carbonate, hydroxylation cerium, Mineral powder, such as carbon black, graphite, a glass bead, and a metal powder; Lecithin, Emulsion stabilizing agents, such as methyl cellulose and polyvinyl alcohol; Trimethoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, triethoxysilane, vinyltriethoxysilane, Silane compounds, such as a tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, and tetra (n-propoxy) Silang, And one kind or two kinds or more of these partial hydrolysates; 3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-glycidopropyltrimethoxysilane, 3, 4-epoxycyclohexyl ethyltrimethoxysilane, Organic functional group content silane compounds, such as 3-mercapto propyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, and 4-ethenyl phenyltrimethoxysilane, And one kind or two kinds or more of these partial hydrolysates or reaction mixtures; 3-aminopropyl group, An N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl group, 3-glycidoxy propyl group, A 3,4-epoxycyclohexyl ethyl group, 3-mercaptopropyl group, A vinyl group, 3-methacryloxypropyl group, organic functional group content poly dimethylsiloxane containing 4-ethenyl phenyl group etc., and these reaction mixture; -- the aforementioned organic functional group content silane compound and reaction mixture [ of organic functional group content poly dimethylsiloxane ]; -- a molecular terminal containing SiH combination -- a trimethylsilyl group. Straight chain shape or a branched state polyorgano hydrogen siloxane closed with an alkoxy group or a hydroxyl group; A molecular terminal which does not contain the aforementioned specific organic functional group A trimethylsilyl group, Straight chain shape closed with an alkoxy group or a hydroxyl group, or branched state polyorganosiloxane; Dibutyltin dilaurate, Organic acid metal salt, such as dioctyltin laurate, dibutyltin diacetate, octylic acid tin, octylic



acid iron, and octylic acid zinc; Cobalt, rhodium, nickel, palladium, transition metal compound [, such as a platinum system, ]; -- organic metal alcoholates [, such as tetrabutoxytitanium ]; -- n-butylamine. amines [, such as imidazole, ]; -- water; -- said -- it illustrated -- several kinds -- even if it blends ingredients, such as a surface-active agent; viscosity controlling agent, a pH adjuster, an antioxidant, an antiseptic, a rust-proofer, perfume, and colorant, if needed, it does not interfere.

[0109]In order to add arbitrary ingredients described above to a release agent composition of this invention, . [ whether a denaturation polyorganosiloxane system emulsion and other optional components which were mentioned above are only mixed uniformly, and ] Or what is necessary is to mix beforehand ingredients other than a denaturation polyorganosiloxane system emulsion uniformly with emulsification or an agitator by emulsion machines, such as a homogenizer, a colloid mill, and a line mixer, and just to add a denaturation polyorganosiloxane system emulsion to this.

[0110]Both a brush coating method a spray gun method a method that uses an aerosol container, etc. can perform spreading to a die of a release agent composition of this invention, and after spreading should just volatilize water by blowing heating, decompression or nitrogen, and air etc. a good mold-release characteristic can be given to this mold of versatility which obtains and consists of various kinds of construction material, such as metal, ceramics, a synthetic resin, a synthetic rubber, a tree, and paper, by a method [ like ].

[0111]As an applied object thing of a release agent composition of this invention, For example, polystyrene, AS, ABS, polyvinyl chloride, vinylidene chloride VCM/PVC copolymerization resin, Polyethylene, polypropylene, polyacetal, polyamide, polycarbonate, Polyoxymethylene, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, Polyacrylate, an epoxy resin, phenol resin, polyester resin, Polyphenylene sulfide resin, urea resin, melamine resin, diallyl phthalate resin, Formaldehyde resins, xylene resin, xylene formaldehyde resins, Ketone formaldehyde resins, furan resin, imide resin, melamine resin, An alkyd resin, unsaturated polyester resin, aniline resin, sulfonamide resin, Organic system resin, such as maleic anhydride modified polypropylene and those copolymer resin; Crude rubber (NB), A styrene butadiene rubber (SBR), butadiene rubber (BR), polyisoprene rubber (IR), an acrylonitrile butadiene rubber (NBR), nitrile rubber, hydrogenation NBR, chloroprene rubber (CR), ethylene-propylene rubber (EPM), An ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), isobutylene isoprene rubber (IIR), Organic system rubbers, such as acrylic rubber (ACM), ethylene-acrylic rubber, chlorosulfonated polyethylene (CSM), fluorocarbon rubbers (FKM etc.), epichlorohydrin rubber (CO, ECO), polysulfide rubber (T), and urethane rubber (U), are mentioned.

[0112]The protection water repellent composition for buildings of this invention should just contain a colloidal silica core silicone shell body emulsion mentioned above, and it is obtained by carrying out arbitrary dose addition of the arbitrary ingredients to such an extent that the purpose of this invention is not spoiled remaining as it is or if needed. Preferably, 0 to 99.9% of the weight of an optional component is added.

[0113]As such arbitrary ingredients, trimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, Triethoxysilane, vinyltriethoxysilane, a tetramethoxy silane, Silane compounds, such as a tetraethoxysilane and tetra (n-propoxy) Silang, And one kind or two kinds or more of these partial hydrolysates; 3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3, 4-epoxycyclohexyl ethyltrimethoxysilane, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, Organic functional group content silane compounds, such as 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane and 4-ethenyl phenyltrimethoxysilane, And one kind or two kinds or more of these partial hydrolysates or reaction mixtures; 3-aminopropyl group, An N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl group, 3-glycidoxy propyl group, a 3,4-epoxycyclohexyl ethyl group, 3-mercaptopropyl group, a vinyl group, 3-methacryloxypropyl group, organic functional group content poly dimethylsiloxane containing 4-ethenyl phenyl group etc., and these reaction mixture; -- the aforementioned organic functional group content silane compound and reaction mixture [ of organic functional group content poly dimethylsiloxane ]; -- a molecular terminal containing SiH combination -- a trimethylsilyl group. Straight chain shape or a branched state polyorgano hydrogen siloxane closed with an alkoxy group or a hydroxyl group;

A molecular terminal which does not contain the aforementioned specific organic functional group A trimethylsilyl group, Straight chain shape closed with an alkoxy group or a hydroxyl group, or branched state polyorganosiloxane; Dibutyltin dilaurate, Dioctyltin laurate, dibutyltin diacetate, octylic acid tin, Organic acid metal salt, such as octylic acid iron and octylic acid zinc; Cobalt, rhodium, Organic metal alcoholates, such as transition metal compound; tetrabutoxytitanium, such as nickel, palladium, and a platinum system; N-butylamine, Amines, such as imidazole; Kaolin, talc, a quartz rock, diatomaceous earth, perlite, calcium carbonate, zeolite, alumina, hydrous silicic acids, chrome oxide, titanium oxide, a zinc oxide, iron oxide, zirconium oxide, silicon oxide, cerium oxide, magnesium oxide, Calcium fluoride, bentonite, montmorillonite, silaspallene, Mica, a calcium silicate, zirconium silicate, a diamond, glass, Ceramics, polyolefin powder, nylon powder, polystyrene powder, Cellulose powder, Teflon powder, higher-fatty-acid screw AMAIDO, Higher-fatty-acid metallic soap, amino acid system powder, silicone series powder, In addition, synthetic resin powder; A liquid paraffin, vaseline, a hard paraffin, Hydrocarbon, such as squalane and an olefin oligomer; Isopropyl palmitate, Ester, such as stearyl stearate, myristic acid octyldodecyl, and 2-ethylhexanoic acid triglyceride; Lauryl alcohol, Higher alcohol, such as cetyl alcohol and stearyl alcohol; Para Myzin acid, Higher fatty acid, such as stearic acid; Morpholine, monoethanolamine, ethylenediamine and diethylamino ethanol -- passing -- perfect alkyl type methylation melamine resin, such as KISAMETOKISHI methylation melamine resin,. Amine compounds, such as partial alkylation methylation melamine resin, benzoguanamine resin, and alkyl ether-ized urea resin; Ethylene glycol diglycidyl ether. Hexanediol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, Glycerin diglycidyl ether, glycerin poly glycidyl ether, Diglycerol poly glycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, Poly glycidyl ether of polyhydric alcohol, such as hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether or bisphenol A diglycidyl ether, or glycidyl ether of p-oxybenzoic acid and phthalic acid diglycidyl ether -- or -- passing -- KISAHIDORO phthalic acid and diglycidyl ether. Epoxy compounds, such as a vinyl system polymer which furthermore has an epoxy group in a hydantoin ring content epoxy resin and a side chain; Toluene diisocyanate, its hydrogenation thing, and adduct, Diphenylmethane diisocyanate and its hydrogenation thing, triphenylmethane triisocyanate, and its hydrogenation thing, Pass and A KISAMECHI range isocyanate, xylylene diisocyanate and its hydrogenation thing, isophorone diisocyanate, dianisidine diisocyanate, tolidine di-isocyanate, Isocyanate compounds, such as block polyisocyanate which blocked an isocyanate group; tris- 2, 4, and 6 - (1-aziridiny)l- 1,3,5-triazine, tris [1-(2-methyl) aziridiny] Phosphine oxide, hexa [1-(2-methyl) aziridiny] Aziridine compounds, such as Torrijos FATO rear gin; Oxalic acid dihydrazide, Malonic acid dihydrazide, succinic acid dihydrazide, glutaric acid dihydrazide, Adipic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, sebacic acid dihydrazide, Hydrazine compounds, such as maleic acid dihydrazide, fumaric acid dihydrazide, and itaconic acid dihydrazide; Glyoxal resin, Solvent; water, such as resinating agent; ethanol like melamine resin, urea resin, polyester resin, and an acrylic resin; there is said various surface-active agent; germicide; perfume; colorant which were illustrated. In addition, even if it blends an ingredient of a viscosity controlling agent, a pH adjuster, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an antiseptic, a rust-proofer, perfume, and colorant if needed, it does not interfere.

[0114]In order to add arbitrary ingredients described above to a protection water repellent composition for buildings of this invention, . [ whether a denaturation polyorganosiloxane system emulsion and other optional components which were mentioned above are only mixed uniformly, and ] Or what is necessary is to mix beforehand ingredients other than a denaturation polyorganosiloxane system emulsion uniformly with emulsification or an agitator by emulsion machines, such as a homogenizer, a colloid mill, and a line mixer, and just to add a denaturation polyorganosiloxane system emulsion to this.

[0115]As construction material of a building which can form a protective film, with this protection water repellent composition for buildings, If it is the thing by which normal use is carried out, there will be no limitation in particular, but Concrete, mortar, Metallic materials, such as inorganic material; aluminum, such as a tile, brick, and a stone, iron, and stainless steel; The surface of material of these A urethane resin system, synthetic resins, such as an acrylic resin system and an epoxy resin system, -- paint and thing [ which carried out spray processing ]; --

what sprayed and processed the surface of material of these with nature materials of silicic acid, such as a silica ZORU system, a water glass system, and a silicate material system, is illustrated.

[0116]As a coating method to a wall surface, a roofing tile, etc. of a building of this invention, [ of a protection water repellent composition ] a room temperature after applying by methods, such as brush coating, spray coating, and roller coating, or warming — what is necessary is just to harden a coat by desiccation, and thickness of a cured film in this case is good the range of 0.1–50 micrometers, and to consider it as the range of 0.5–15 micrometers preferably.

[0117]The textiles processing agent of this invention should just contain a colloidal silica core silicone shell body emulsion mentioned above, and it is obtained by carrying out arbitrary dose addition of the arbitrary ingredients to such an extent that the purpose of this invention is not spoiled remaining as it is or if needed. Preferably, 0 to 99.9% of the weight of an optional component is added.

[0118]As such arbitrary ingredients, trimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, Triethoxysilane, vinyltriethoxysilane, a tetramethoxy silane, Silane compounds, such as a tetraethoxysilane and tetra (n-propoxy) Silane, And one kind or two kinds or more of these partial hydrolysates; 3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3, 4-epoxycyclohexyl ethyltrimethoxysilane, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, Organic functional group content silane compounds, such as 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane and 4-ethenyl phenyltrimethoxysilane, And one kind or two kinds or more of these partial hydrolysates or reaction mixtures; 3-aminopropyl group, An N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl group, 3-glycidoxy propyl group, a 3,4-epoxycyclohexyl ethyl group, 3-mercaptopropyl group, a vinyl group, 3-methacryloxypropyl group, organic functional group content poly dimethylsiloxane containing 4-ethenyl phenyl group etc., and these reaction mixture; — the aforementioned organic functional group content silane compound and reaction mixture [ of organic functional group content poly dimethylsiloxane ]; — a molecular terminal containing SiH combination — a trimethylsilyl group. Straight chain shape or a branched state polyorgano hydrogen siloxane closed with an alkoxy group or a hydroxyl group; A molecular terminal which does not contain the aforementioned specific organic functional group A trimethylsilyl group, Straight chain shape closed with an alkoxy group or a hydroxyl group, or branched state polyorganosiloxane; Dibutyltin dilaurate, Dioctyltin laurate, dibutyltin diacetate, octylic acid tin, Organic acid metal salt, such as octylic acid iron and octylic acid zinc; Cobalt, rhodium, Organic metal alcoholates, such as transition metal compound; tetrabutoxytitanium, such as nickel, palladium, and a platinum system; N-butylamine, Amines, such as imidazole; Kaolin, talc, a quartz rock, diatomaceous earth, perlite, calcium carbonate, zeolite, alumina, hydrous silicic acids, chrome oxide, titanium oxide, a zinc oxide, iron oxide, zirconium oxide, silicon oxide, cerium oxide, magnesium oxide, Calcium fluoride, bentonite, montmorillonite, silica, mica, a calcium silicate, zirconium silicate, a diamond, glass, Ceramics, polyolefin powder, nylon powder, polystyrene powder, Cellulose powder, Teflon powder, higher-fatty-acid screw AMAIDO, Higher-fatty-acid metallic soap, amino acid system powder, silicone series powder, In addition, synthetic resin powder; A liquid paraffin, vaseline, a hard paraffin, Hydrocarbon, such as squalane and an olefin oligomer; Isopropyl palmitate, Ester, such as stearyl stearate, myristic acid octyldodecyl, and 2-ethylhexanoic acid triglyceride; Lauryl alcohol, Higher alcohol, such as cetyl alcohol and stearyl alcohol; Para Myzin acid, Higher fatty acid, such as stearic acid; Morpholine, monoethanolamine, Perfect alkyl type methylation melamine resin, such as ethylenediamine, diethylamino ethanol, and hexamethoxy methylation melamine resin, Amine compounds, such as partial alkylation methylation melamine resin, benzoguanamine resin, and alkyl ether-ized urea resin; Ethylene glycol diglycidyl ether. Hexanediol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, GURISESON diglycidyl ether, glycerin poly glycidyl ether, Diglycerol poly glycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, Poly glycidyl ether of polyhydric alcohol, such as hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether or bisphenol A diglycidyl ether, or glycidyl ether of p-oxybenzoic acid and phthalic acid diglycidyl ether — or — passing — KISAHIDORO phthalic acid and diglycidyl ether. Epoxy compounds, such as a vinyl system polymer which furthermore has an epoxy group in a hydantoin ring content epoxy resin

and a side chain; Tolyene diisocyanate, its hydrogenation thing, and adduct, Diphenylmethane diisocyanate and its hydrogenation thing, triphenylmethane triisocyanate, and its hydrogenation thing, Pass and A KISAMECHI range isocyanate, xylylene diisocyanate and its hydrogenation thing, isophorone diisocyanate, dianisidine diisocyanate, tolidine di-isocyanate, Isocyanate compounds, such as block polyisocyanate which blocked an isocyanate group; tris- 2, 4, and 6 - (1-aziridiny)- 1,3,5-triazine, tris [1-(2-methyl) aziridiny] Phosphine oxide, hexa [1-(2-methyl) aziridiny] Aziridine compounds, such as Torrijos FATO rear gin; Oxalic acid dihydrazide, Malonic acid dihydrazide, succinic acid dihydrazide, glutaric acid dihydrazide, Adipic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, sebacic acid dihydrazide, Solvent; water, such as resinating agent; ethanol like hydrazine compound; glyoxal resin, such as maleic acid dihydrazide, fumaric acid dihydrazide, and itaconic acid dihydrazide, melamine resin, urea resin, polyester resin, and an acrylic resin; there are said various surface-active agents which were illustrated. In addition, even if it blends an ingredient of a viscosity controlling agent, a pH adjuster, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an antiseptic, a rust-proofer, perfume, and colorant if needed, it does not interfere.

[0119]In order to add arbitrary ingredients described above to a textiles processing agent of this invention, . [ whether a colloidal silica core silicone shell body emulsion and other optional components which were mentioned above are only mixed uniformly, and ] Or ingredients other than a colloidal silica core silicone shell body emulsion, What is necessary is to mix uniformly with emulsification or an agitator and just to add a colloidal silica core silicone shell body emulsion to this with emulsion machines, such as a homogenizer, a colloid mill, and a line mixer, beforehand.

[0120]In order to process fibrin material by a textiles processing agent concerning this invention, it is based on methods, such as spray adhesion, roll adhesion, brush coating, or immersion. Although coating weight especially changes with fibrin material and it is not limited, it is common that it is 0.01 to 10% of the weight of a range in solid content conversion of a textiles processing agent to fibrin material. Subsequently, fibrin material is processed by ordinary temperature neglect, hot wind spraying, heat-treatment, etc.

[0121]As fibrin material, in construction material, hair, wool, silk, hemp, this cotton, Angora, Mohair, a natural fiber like asbestos, rayon, regenerated fiber like Bemberg, A semi-synthetic fiber like acetate, polyester polyamide, polyacrylonitrile, Polyvinyl chloride, vinylon, polyethylene, polypropylene, a synthetic fiber like spandex, An inorganic fiber like glass fiber, carbon fiber, and silicone carbide textiles is illustrated, a staple, a filament, a tow, the top, and thread are illustrated geometrically, and knitting, textiles, a nonwoven fabric, and paper are illustrated morphologically.

[0122]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, an example is given and this invention is explained still in detail. The part in an example and especially % are weight section and weight %, unless it refuses. Evaluation of the colloidal silica core silicone shell body emulsion was performed as follows.

[0123][A valuation method of a colloidal silica core silicone shell body emulsion]

(1) The mean particle diameter of colloidal silica and the colloidal silica core silicone shell body used as a mean-particle-diameter raw material was measured using Otsuka Electronics Co., Ltd. make laser particle diameter \*\*\*\* system LPA-3000S/3100 as which dynamic light scattering was adopted.

[0124](2) When it was considered that a graft rate and a graft efficiency colloidal silica core silicone shell body are graft polymers that is, it asked for the graft rate and graft efficiency at the time of considering that a colloidal silica core is trunk polymer, and considering that silicone shell is branch polymer by the following methods.

[0125]A core shell object content emulsion Namely, 40 \*\* / 0.5mmHg, The fixed weight (1) of the core shell object dry matter obtained by carrying out reduced pressure drying for 5 hours was supplied in cyclohexane, it shook with the shaker for 2 hours, the polyorganosiloxane of isolation was dissolved, \*\*\*\* separation during 30 minutes was carried out at the number of rotations of 23,000 rpm using the centrifuge, and insoluble matter was obtained. Next, it dried at 120 \*\* for 1

hour using the vacuum dryer, insoluble matter weight (m) was obtained, and a graft rate and graft efficiency were computed with the following formula.

[0126]

[Equation 1]

$$\text{グラフト率} = \frac{(m) - (1) \times \text{コアシェル体中コア分率}}{(1) \times \text{コアシェル体中コア分率}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{(m) - (1) \times \text{コアシェル体中コア分率}}{(1) - (1) \times \text{コアシェル体中コア分率}} \times 100$$

[Preparation of a polyorganosiloxane emulsion]

[the emulsion A] -- snow textile OL-40 (the Nissan Chemical Industries, Ltd. make.) which is acid colloidal silica The mean particle diameter of 84 nm, SiO<sub>2</sub> 40.8%, Na<sub>2</sub>O 0.0049%, pH 2.3; The silica 1, 500 copies of brief sketches, 500 copies of ion exchange water, In the mixed liquor of 8.2 copies of n-dodecylbenzenesulfonic acid (the Nissan Chemical Industries, Ltd. make, soft \*\*\*\* 5S; the emulsifier 1 and a brief sketch), After adding 204 copies of octamethylcyclotetrasiloxane (b-1 and brief sketch) and carrying out preliminary stirring by a homomixer, it was made to emulsify and distribute by letting it pass twice by the pressure of 300kgf / cm<sup>2</sup> with a homogenizer.

[0127] It heated at 85 \*\* for 5 hours, having transferred this mixed liquor to the separable flask provided with the capacitor, the nitrogen feed port, and the \*\*\*\* machine, and carrying out stirring mixing, and the polymerization was completed by cooling at 5 \*\* for 48 hours. Subsequently, sodium carbonate solution neutralized this polyorganosiloxane emulsion to pH 7, and the polymerization was made to finish. The nonvolatile matter in 105 \*\*x 3 hours of the obtained polyorganosiloxane emulsion was 34.2%, and the conversion of octamethylcyclotetrasiloxane was 99.4%. This has checked by particle diameter \*\*\*\* and electron microscope observation based on dynamic light scattering in saying [ that polyorganosiloxane is a colloidal silica core silicone shell body ]. Namely, the place which carried out particle diameter \*\*\*\* using the laser particle diameter analysis system (Otsuka Electronics Co., Ltd. make LPA-3000S/3100), The particle size distribution of single distribution which the particle size distribution of the single distribution which has a peak near 84 nm of raw material colloidal silica disappeared thoroughly, and had a peak near 158 nm newly appeared. When observed with the electron microscope, only the silicone particle image was checked and the raw material silica particle image was not observed at all.

[0128] On the other hand, supply a part of this core shell object emulsion in a lot of acetone, and a core shell object was made to \*\*\*\*, after filtration, with a vacuum dryer, it dried for 12 hours and 50 \*\* of core shell object aggregates were obtained.

[0129] And graft rate and graft efficiency of the bottom of a case were 41.7% wholly as a graft polymer about this core shell object aggregate, respectively.

[0130] [Emulsion B-E, a, b] In the emulsion A, a polyorganosiloxane emulsion as well as the emulsion A was prepared except having changed each raw material presentation. About these emulsions, a result similarly estimated as a case of the emulsion A is shown in Table 1.

[0131] [Emulsions F and G] In the emulsion A, to b-1. It is made to be the same as that of a case of the emulsion A except having carried out addition combination of 3-aminopropyl methyl dimethoxysilane (b-2 and brief sketch) (D) or 2.1 copies of 4-ethenyl phenylmethyldimethoxysilane (b-3 and brief sketch) (F) beforehand, A polyorganosiloxane emulsion was prepared. By particle diameter \*\*\*\* and electron microscope observation based on dynamic light scattering, such obtained polyorganosiloxanes have been checked as it is a colloidal silica core silicone shell body which has the particle size distribution of single distribution. About these core shell objects, a result similarly estimated as a case of the emulsion A is shown in Table 1.

[0132][the emulsion H] — the snow textile 20L (Product made from Nissan Chemical Industries.) of alkaline colloidal silica Mean particle diameter of 72 nm,  $\text{SiO}_2$  20.4%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.0022%, pH 9.9; — the silica 2, 1000 copies of brief sketches, and 30% Septiles trimethylammonium chloride solution (the Kao Corp. make.) Kohtamin 60W, the emulsifier 2 and 54.7 copies of brief sketches, [ 30% of active principle; ] polyoxyethylene (18) nonylphenyl ether (made in Nikko Chemicals.) NIKKOL NP-18TX, HLB19; it is b-1 in the emulsifier 3, 32.8 copies of brief sketches, and mixed liquor of 6.0 copies of potassium hydrates. 204 copies were added and a polyorganosiloxane system emulsion was prepared on the same conditions as a case of the emulsion A. By particle diameter analysis and electron microscope observation based on dynamic light scattering, this obtained polyorganosiloxane has been checked as it is a colloidal silica core silicone shell body which has the particle size distribution of single distribution. About this core shell object, a result similarly estimated as a case of the emulsion A is shown in Table 1.

[0133][Emulsion c] After adding 204 copies of b-1 into mixed liquor of 4.1 copies and 337 copies of ion exchange water and carrying out reserve \*\*\*\* of the emulsifier 1 by a homomixer, it was made to emulsify and distribute by letting it pass twice by a pressure of  $300\text{kgf} / \text{cm}^2$  with a homogenizer.

[0134]It heated at 85 \*\* for 5 hours, moving and carrying out agitation mixing of this mixed liquor to a separable flask provided with a capacitor, a nitrogen feed port, and an agitator, and a polymerization was completed by cooling at 5 \*\* for 48 hours. And a polyorganosiloxane emulsion was obtained by sodium carbonate solution neutralizing this dispersing element to pH 7 10%, and stopping a polymerization reaction.

[0135]A nonvolatile matter in 10 \*\*x 3 hours of this emulsion was 34.4%, and mean particle diameter was 260 nm. When this emulsion was destroyed with isopropyl alcohol, a polyorganosiloxane system polymer was taken out and GPC measurement was performed, weight average molecular weight was 520,000.

[0136][Emulsion d] As opposed to polyorganosiloxane emulsion 545 weight section manufactured by the emulsion c, the silica 1 — 500 weight sections and n-sodium dodecylbenzenesulfonate (a product made from Lion.) RAIPON LS-250; the emulsifier 4, brief sketch 4.1 weight section, and ion-exchange-water 163 weight section were put into a separable flask provided with an agitator, and a polyorganosiloxane system emulsion was obtained by stirring for 15 minutes under a room temperature.

[0137]A nonvolatile matter in 105 \*\*x 3 hours of this emulsion is 32.6%, Only the 84-nm peak resulting from raw material colloidal silica and a peak near [ resulting from a polyorganosiloxane emulsion of the comparative example 3 ] 260 nm were checked as a result of particle diameter analysis (mean particle diameter of 139 nm).

[0138]

[Table 1]

	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	A	B	C	D	E	F	G	H	a	b	c	d
[配合処方]												(重量部)
シリカ-1	500	680	340	750	100	500	500		918	30.6		545
シリカ-2								1000				500
b-1	204	136	272	102	367	204	204	204	40.8	395.8	204	
b-2						2.1						
b-3							2.1					
乳化剤-1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2		8.2	8.2	4.1	
乳化剤-2								54.7				
乳化剤-3								32.8				
乳化剤-4												4.1
水酸化カルシウム								6.0				
イオン交換水	500	388	592	362	737	500	500	—	245.2	777.6	337	163
[エマルジョン評価結果]												
不揮発分 (105℃×3h)	34.2	34.7	34.4	34.6	33.7	34.9	31.9	35.5	34.9	31.9	34.4	32.6
オクタメチルシクロテトラ	99.4	99.6	99.2	99.8	97.2	99.8	92.5	98.5	99.8	92.5	89.8	—
シロキサン重合率 [%]												
平均粒子径 [nm]	153	120	180	108	202	97	243	159	97	243	260	139
粒子分布状態	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	2分散	—	—
シエル部割合 [%]	49.9	32.8	66.0	25.0	89.7	50.0	49.9	49.6	9.8	96.8	—	—
グラフト率 [%]	41.7	38.7	32.9	20.1	72.3	41.2	40.9	40.0	5.3	87.5	—	—
グラフト効率 [%]	41.7	19.3	37.6	60.3	8.3	41.2	40.9	40.0	49.0	2.9	—	—

Hereafter, an embodiment as a protection water repellent composition for coats is described.  
 [0139][Preparation of a protection water-repellency constituent for coats] To the emulsions A-H and a-d which were produced by performing it above, as a blocking agent Montand ester wax (made by BASF A.G.), As abrasive soap, as a diatomaceous earth fusing agent burned product (made by Showa Chemical Industry Co., Ltd.), and abrasive soap Calcination kaolin (made by an ene gel hard company), as an emulsifier — as sodium dodecylbenzenesulfonate (product made from Nissan Chemicals), and a solvent — aliphatic series 99.8Vol % (a product made from Idemitsu Petrochemistry.) 79 \*\* of 166-208 \*\* of boiling point aniline points and specific gravity 0.762 were blended, respectively, a protection water repellent composition for coats of Examples 1-8 and the comparative examples 1-4 was prepared, and the following methods estimated, respectively. A result is shown in Table 2.

[0140](Test method) A type Toyota Corolla II white vehicle will be prepared as an inspection car in Heisei 6. A car is washed, a cleaner wax is hung and dirt is removed. An aliphatic series solvent removes a film component of the remaining cleaner wax. This roof section is classified into 20 places, and each sample is applied to each classification. It leaves only two classification by no applying as an object for blank tests.

[0141](A coating method and the examination point) First, optimum dose of samples are extracted to urethane sponge, and this is applied to a part for an experimental plot, and is extended. natural seasoning is carried out for about 15 minutes, it comes out, the solvent in a sample is vaporized, and an active principle is made to adhere Next, it finishes with a beautiful cotton towel, \*\*\*\* is performed, a glossy surface is acquired, and the coat for an examination is formed. This examination rate is parked at the outdoors. One week is made into an examination unit and it runs about 100 km in the meantime. It washes in cold water at 1 time of a rate to this one unit. Test evaluation is performed about the following test items in this examination way. A test period is three months.

[0142](1) Carry out macro-scopic evaluation as compared with the blank test portion which dirt before dirt's wearing and carrying out sex washing in cold water wears, and does not apply a sample about a situation. The result of one unit of the beginning estimates. (O [ — x which is dirty from the blank test portion / — It is remarkably dirty and is in an unsightly state. ] — O with less \*\*—ed of dirt than a blank test portion — \*\* which is dirt comparable as a blank test portion)

(2) Dirt is removed and carry out macro-scopic evaluation of the state where the dirt which washed in cold water uniformly, drained off water with the beautiful cotton towel after that, and covered the examination portion of the roof came off using urethane sponge, after the end of easy (1) evaluation as compared with a blank test portion. The first average tendency of five units shows. (O [ — x which is dirt equivalent to a blank test portion / — It is dirty from the



blank test portion. ] -- O from which dirt comes off almost finely -- \*\* from which dirt comes off easier than a blank test portion)

(3) Evaluate one week for a period after washing [ continuation / water-repellent / of prolonged effect water repellence ] in cold water, until it carries out the comparison test of the water repellence when a shower is carried out to a roof part to a blank test portion with the naked eye and water repellence is lost as one unit.

[0143](4) After washing in cold water about continuation of the prolonged effect antifouling property of antifouling property, One week is evaluated for a period until it carries out the comparison test of the field which removed dirt and is clearly polluted with a blank test portion and a cleaner wax about the contamination situation after finishing a water-repellent test and wiping off moisture with the naked eye as one unit.

[0144](5) A glossy prolonged effect (weatherability)

One week is evaluated for a period until it carries out the comparison test of a blank test portion and the field which removed dirt with the cleaner wax with the naked eye and gloss is clearly lost about the glossy continuation after finishing a water-repellent test like (4) after washing in cold water, and wiping off moisture as one unit.

[0145](6) Investigate whether it ends and the contamination-sized coat can remove the examination for removal nature three months of a contamination-sized coat with a common cleaner wax. (O [ -- x which is dirt removal nature equivalent to a blank test portion / -- It is hard to remove dirt from a blank test portion. ] -- O which there is little dirt and can remove dirt easily -- \*\* from which dirt is easier to be removed than a blank test portion)

[Table 2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
使用エマルジョン [塗膜用保護撥水性組成物 試験結果]	A	B	C	D	E	F	G	H	a	b	c	d
汚れの被り性	●	○	●	○	○	●	●	●	○	×	×	○
汚れの除去されやすさ	●	○	●	○	○	●	●	●	△	×	×	△
撥水性の持続効果	13以上	12	13以上	12	13以上	13以上	13以上	12	4	3	3	4
防汚性の持続効果	12	11	13以上	10	12	13以上	13以上	12	4	2	1	2
光沢性の持続効果	13以上	12	13以上	11	12	13以上	13以上	13以上	2	2	2	2
汚染化皮膜の除去性	○	○	●	○	○	●	●	○	△	×	×	△

Examples 1-8 (emulsion A-H) are examples which used the colloidal silica core silicone shell body of the range of this invention, and the protection water repellent composition for coats made into the purpose of this invention is obtained so that clearly from the result shown in Table 2. On the other hand, composition weight % of the core of colloidal silica is an example exceeding the range of this invention, and since it is inferior to the intensity, elasticity, and adhesion of a coat and wax membrane is easy to be removed as a result at the time of washing in cold water, the comparative example 1 (emulsion a) is inferior to each characteristic which evaluated. As for the comparative example 2 (emulsion b), composition weight % of the shell of polyorganosiloxane exceeds the range of this invention, Composition weight % of the core of colloidal silica is an example which is less than the range of this invention, It is an example of the simple emulsion-polymerization emulsion which does not contain the colloidal silica core, and the comparative example 3 (emulsion c) is inferior to spreading nature and membrane formation nature,



respectively, and only an oily coat is obtained but it is inferior to each characteristic which evaluated. The comparative example 4 (emulsion d) is a mixture of a simple emulsion—polymerization emulsion and colloidal silica, is an example in which the core shell object is not formed, and is inferior to each characteristic which was inferior to a film strength and adhesion and evaluated as a result.

[0146]Next, the embodiment as a release agent composition is described.

[0147][Tire shaping using a vulcanizing bladder] (Examples 9–13, comparative examples 5–8) With acetone etc., surface washing of the vulcanizing bladder surface which uses isobutylene isoprene rubber as the main ingredients was carried out, and it was fully dried.

[0148]Subsequently, emulsion A–C, F–H and 100 copies of a–d, a 50% dibutyltin dilaurate aqueous emulsion (50 copies of dibutyltin dilaurate) Five copies of sodium dodecylbenzenesulfonate, and 0.25 copy of 45–copy distilled water, Thickener HPC (hydroxypropylcellulose) grade M(made by Nippon Soda Co., Ltd.) 10 copy, The release agent composition of the presentation which consists of two copies of 3–glycidoxypyrroltrimethoxysilane and two copies of 3–aminopropyl trimethoxysilane is applied, it was neglected for 72 hours and cured coating was made to form under 25 \*\* of atmospheric temperature, and the condition of 70% of relative humidity. And the tire curing machine was equipped with this vulcanizing bladder, the radial–ply tire for passenger cars was vulcanized, and the number of times of vulcanization until a bladder breaks down was measured. Those results are shown in Table 3.

[0149]

[Table 3]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
[離型剤組成] ・ポリオルガノシロキサン 系エマルジョン	A 100	B ←	C ←	F ←	G ←	H ←	a ←	b ←	c ←	d ←
・ジブチル スズジラウレート 水性エマルジョン	0.25	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・増粘剤HPC	5	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3–グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3–アミノプロピル トリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
[離型剤評価結果] タイヤ成形加硫回数	450	305	465	485	460	380	60	175	80	70

[Shaping of various organic resin using iron metallic molds] (Examples 15–20, comparative examples 9–12)

The release agent composition of the same presentation was prepared, spray coating was carried out to the iron metallic molds for injection molding held to 333K, and the mold release tunic was made to form in Examples 9–13 and the comparative examples 5–8 except removing a thickener.

[0150]Next, this metallic mold was set to the injection molding machine (the Toshiba Corp. make, IS–80A), and injection molding of the various resin shown in Table 4 using this was performed.

[0151]The radiation condition was made into the cylinder temperatures 553–593K and the die temperature 333K.

[0152]The number of times which can be released from mold was measured as evaluation of a mold–release characteristic. Those evaluation results are combined with Table 4, and are shown. The Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make, ABS85, and PPS ABS which is resin in front The product made from toe PUREN, Toe PUREN T–4 (polyphenylene sulfide system resin) and nylon 6 The Toray Industries, Inc. make, Amilan CM1017 and PBT The product made from Polyp Lastic, Jura NEKKUSUXD499 (polybutylene terephthalate), PC The product made from Idemitsu

Petrochemistry, A-2200 (polycarbonate), PVC The product made from Toagosei Chemicals, Aaron TS700 (polyvinyl chloride), As for the Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. make, MODIC P-10B (maleic anhydride modified polypropylene), and POM, in MPP, the product made from Polyp Lastic, Duracon M90 (polyoxymethylene), and polyarylate are the Unitika, Ltd. make and U polymer. It was U-8000.

[0153]

[Table 4]

	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
<b>[離型剤組成]</b>										
・ポリオルガノシロキサン 系エマルジョン	A 100	B ←	C ←	F ←	G ←	H ←	a ←	b ←	c ←	d ←
・ジブチル スズジラウレート 水性エマルジョン	0.25	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3-アミノプロピル トリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
<b>[離型剤評価結果]</b>										
離型可能回数； 成形樹脂										
ABS	22	18	25	23	22	20	7	9	6	6
PPS	18	17	22	18	19	15	5	6	5	4
ナイロン6	24	20	22	25	27	22	8	8	5	5
PBT	22	16	24	22	24	18	9	12	8	8
PC	14	14	10	16	14	12	5	6	4	7
PVC	28	29	32	30	31	28	6	8	6	6
MPP	24	20	25	25	25	22	6	9	6	5
POM	12	12	15	14	16	10	3	7	4	5
ポリアリレート	25	23	22	25	25	20	10	11	8	8

[Vulcanization of various organic rubbers using iron metallic molds] (Examples 21-26, comparative examples 13-16)

The release agent composition of the same presentation was prepared, spray coating was carried out to the iron metallic molds for a press held to 443K, and the mold release tunic was made to form except removing a thickener in Examples 9-13 and the comparative examples 5-8.

[0154]Next, the press cure of the various organic rubber constituents shown in Table 5 was performed using this metallic mold. The press cure was performed by carrying out heat pressing under 100-150 kgf/cm<sup>2</sup> and the conditions for 443 K or 20 minutes.

[0155]

[Table 5]

	エチレン- プロピレンゴム 組成物	フッ素ゴム 組成物	エチレン- アクリルゴム 組成物	アクリルゴム 組成物	ニトリルゴム 組成物
・エチレン-プロピレンゴム	65	—	—	—	—
・フッ素ゴム	—	80	—	—	—
・エチレン-アクリルゴム	—	—	80	—	—
・アクリルゴム	—	—	—	80	—
・ニトリルゴム	—	—	—	—	80
・シリカ	25	20	20	20	20
・プロセスオイル	10	—	—	—	—
・過酸化物	2	3	—	2	2
・架橋助剤	—	5	—	—	—
・加硫剤	—	—	1	—	—
・加硫促進剤	—	—	4	—	—

The number of times which can be released from mold was measured as evaluation of a mold-release characteristic. Those evaluation results are shown in Table 6. The ethylene-propylene rubber which is an organic rubber constituent in Table 5, The Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make, EP43, and fluorocarbon rubber The Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make, AFURASU 150P and ethylene-acrylic rubber the E. I. du Pont de Nemours & Co. make, VAMACB124, and acrylic rubber The Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make, AR101 and nitrile rubber the Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make, N230S, and silica The product made from Japanese Silica, MIPPU seal VN3 and process oil the Idemitsu Kosan make, process oil PW-380, and a peroxide The Kayaku Nooly Co., Ltd. make, As for parka DOKKUSU 14/40 and a bridge construction auxiliary agent, the E. I. du Pont de Nemours & Co. make, diode AC switch No.1, and the rubber accelerator of the Kayaku Nooly Co., Ltd. make, triallyl isocyanurate, and a vulcanizing agent were a product made from Ouchi Shinko Chemical Performance, and Nocceler D.

[0156]

[Table 6]

	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5	実施例 2 6	比較例 1 3	比較例 1 4	比較例 1 5	比較例 1 6
<b>[離型剤組成]</b>										
・ポリオルガノシロキサン 系エマルジョン	A 100	B ←	C ←	F ←	G ←	H ←	a ←	b ←	c ←	d ←
・ジブチル スズジラウレート 水性エマルジョン	0.25	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3-アミノプロピル トリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
<b>[離型剤評価結果]</b>										
離型可能回数； 成形ゴム										
エチレン-プロピレン ゴム組成物	20	17	20	21	22	18	2	5	3	2
フッ素ゴム組成物	21	19	17	20	20	17	7	6	4	5
エチレン-アクリル ゴム組成物	18	19	22	20	20	17	3	4	3	3
アクリルゴム組成物	18	14	21	18	18	15	3	5	4	3
ニトリルゴム組成物	19	18	19	21	22	19	5	6	4	4

As for the passage clear from the result of Tables 3, 4, and 6, Examples 9-26 (emulsion A-C, F-H) are examples which used the colloidal silica core silicone shell body of the range of this invention, and the release agent composition made into the purpose of this invention is obtained. On the other hand, composition weight % of the shell of the core of colloidal silica is an example which is less than the range of this invention, and the comparative examples 5, 9, and 13 (emulsion a) are inferior to a mold-release characteristic in it. As for the comparative examples 6, 10, and 14 (emulsion b), composition weight % of the shell of polyorganosiloxane exceeds the range of this invention, Composition weight % of the core of colloidal silica is an example which is less than the range of this invention, and the comparative examples 7, 11, and 15 (emulsion c) are examples of the simple emulsion-polymerization emulsion which does not contain the colloidal silica core, and are inferior to a mold-release characteristic, respectively. The comparative examples 8, 12, and 16 (emulsion d) are the mixtures of a simple emulsion-polymerization emulsion and colloidal silica, and a core shell object is an example which is not formed and they are inferior to a mold-release characteristic in it.

[0157]Next, the embodiment as a protection water repellent composition for buildings is described.

[0158][Preparation of the protection water repellent composition for buildings] (Examples 27-34 and comparative examples 17-20)

As opposed to emulsion A-H and 50 copies of a-d which were produced by performing it above, as five copies of ethylene glycol, and an emulsifier — new REXX R (sodium dodecylbenzenesulfonate.) the product made from Nissan Chemicals — IP solvent 1620 (aliphatic series 99.8Vol %, product [ made from Idemitsu Petrochemistry ], 166-208 \*\* of boiling point, 79 \*\* of aniline point, specific gravity 0.762) 10 copy and 33 copies of ion exchange water were blended as two copies and a solvent, and the protection water repellent composition for buildings was prepared.

[0159][A test method of the protection water repellent composition for buildings] The white tile board with a size of 15x15 cm was lightly ground against the sandpaper, and the abrasion was attached. Used the air gun for this and sprayed the protection water repellent composition, and carried out day air-drying, the protective film was made to form, and the specimen was created. And this specimen and an unsettled white tile board are exposed to the outdoors for one year, and test evaluation is performed about the following items.

- (1) The unsettled white tile and viewing of dirt which were received, and sex:dirt received and were simultaneously exposed about the situation compare, and evaluate in the following four steps. (O [ — x which is dirty from the unsettled white tile / — It is remarkably dirty and is in an unsightly state. ] — O with less \*\* -ed of dirt than an unsettled white tile — \*\* which is dirt comparable as an unsettled white tile)
- (2) A water-repellent prolonged effect : the unexposed specimen and viewing which were newly prepared compare water-repellent continuation, and evaluate in the following four steps. (O [ — Although water repellence is greatly inferior to an unexposed specimen, some water repellence is certain x. / — There is no water repellence. ] — O which is water repellence equivalent to an unexposed specimen — Although water repellence is a little inferior to an unexposed specimen, they are sufficient water-repellent \*\*\*\*\* and \*\*)
- (3) Dirt is removed, wash in cold water uniformly after the end of easy (2) evaluation using urethane sponge, and an unsettled white tile and viewing compare the voice from which the dirt drained off water from which and covered with the beautiful cotton towel after that came off, and evaluate in the following four steps. (O [ — x which is dirt equivalent to an unsettled white tile / — It is dirty from the unsettled white tile. ] — O from which dirt comes off almost finely — \*\* from which dirt comes off easier than an unsettled white tile)
- (4) After the examination of the prolonged effect (3) of antifouling property, viewing compares with an unexposed specimen and evaluate a contamination situation in the following four steps. (O [ — x currently polluted / — It is polluted remarkably and is in an unsightly state. ] — O which is not polluted at all — \*\* with few grades of contamination)
- (5) A glossy prolonged effect (weatherability)  
Like (4), after the examination of (3), viewing compares with an unexposed specimen and glossy continuation is evaluated in the following four steps. (O [ — Some glossiness is certain x although glossiness is greatly inferior to an unexposed specimen. / — It is lusterless. ] — O which is glossiness equivalent to an unexposed specimen — \*\* whose glossiness is some from an unexposed specimen and which is sufficient glossiness although it is inferior)
- (6) Investigate whether it ends and the contamination-ized coat can remove the examination for [ removal nature ] one year of a contamination-ized coat with a common detergent. (O [ — x which is dirt removal nature equivalent to an unsettled white tile / — It is hard to remove dirt from an unsettled white tile. ] — O which there is little dirt and can remove dirt easily — \*\* which dirt is easy to be removed from an unsettled white tile)

[Table 7]

	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20
使用エマルジョン [建築用保護撥水性組成物 試験結果]	A	B	C	D	E	F	G	H	a	b	c	d
汚れの被り性	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	×	×	○
撥水性の持続効果	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	×	×	△
汚れの除去されやすさ	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
防汚性の持続効果	○	○	◎	○	○	◎	◎	○	△	×	×	×
光沢性の持続効果	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	△	×	×	×
汚染化皮膜の除去性	○	○	◎	○	○	◎	◎	○	△	×	×	△

Examples 27-34 (emulsion A-H) are examples which used the colloidal silica core silicone shell body of the range of this invention, and the protection water repellent composition for buildings

made into the purpose of this invention is obtained so that clearly from the result shown in Table 7. On the other hand, composition weight % of the core of colloidal silica is an example exceeding the range of this invention, and the comparative example 17 (emulsion a) is inferior to each characteristic which was inferior to the intensity, elasticity, and adhesion of the coat, and evaluated as a result. As for the comparative example 18 (emulsion b), composition weight % of the shell of polyorganosiloxane exceeds the range of this invention, Composition weight % of the core of colloidal silica is an example which is less than the range of this invention, It is an example of the simple emulsion-polymerization emulsion which does not contain the colloidal silica core, and the comparative example 19 (emulsion c) is inferior to spreading nature and membrane formation nature, respectively, and only an oily coat is obtained but it is inferior to each characteristic which evaluated. The comparative example 20 (emulsion d) is a mixture of a simple emulsion-polymerization emulsion and colloidal silica, is an example in which the core shell object is not formed, and is inferior to each characteristic which was inferior to a film strength and adhesion and evaluated as a result.

[0160]Next, the embodiment as a textiles processing agent is described.

[0161][Preparation of a textiles processing agent] (Examples 35-42 and comparative examples 21-24)

Water was added and the textiles processing agent was prepared so that emulsion A-H and a-d might serve as 5% of concentration.

[0162][Test method of a textiles processing agent] The textiles processing agent of Examples 35-42 and the comparative examples 21-24 was examined as follows.

[0163](1) Textiles processing agent 400ml is extracted to the angle bat made from mechanical stability i roller process 20cmx35cmx30cm stainless steel, Two rollers made of rubber with a diameter of 6 cm constructed up and down (nip pressure 0.5 kgf/cm<sup>2</sup>) were set to this so that a lower roller might immerse in a textiles processing agent in a depth of 0.5 cm. And the roller was rotated at speed of 20 rpm for 8 hours, and the valuation basis shown below estimated the stability by the roller process of a textiles processing agent from observation in the state where the separated ingredient adhered to the platen. (O [ -- A lot of polymer deposits. ] -- Deposits of polymer are completely nothing and \*\* -- Polymers is a deposit and x slightly)

ii) Mixer processing textiles processing agent 500ml was extracted to 1000-ml DESUKAPPU, the homomixer (Product made from the formation of a special opportunity) was used, and it agitated for 60 minutes at speed of 4000 rpm. And the valuation basis shown below estimated the mechanical stability by mixer processing of a textiles processing agent from state observation of the textiles processing agent in DESUKAPPU. (O [ -- A lot of polymer deposits. ] -- Deposits of polymer are completely nothing and \*\* -- Polymers is a deposit and x slightly)

iii) The spray was carried out to the nylon taffeta which dyed the beige color the textiles processing agent after oil spot mixer processing using the hair spray of a short form. The desiccation back was performed at the room temperature, heat-treatment was performed for 2 minutes at 800 \*\*, and the processing cloth was obtained. Subsequently, the existence of the oil spot of a processing cloth was observed with the naked eye, and the valuation basis shown below estimated. (O [ -- There is an oil spot so much. ] -- Oil spots are completely nothing and \*\* -- x which has an oil spot slightly)

(2) After polyester fiber taffeta (textiles A), nylon taffeta (textiles B), and cotton broadcloth (textiles C) were immersed in the evaluation textiles processing agent of processing textiles, textiles processing was performed by taking out, removing an excessive processing agent and drying for 2 minutes at 80 \*\*. And test evaluation was carried out for this about following eye the examination top after neglect at the room temperature on the 1st.

[0164]i) Observe the surface state after spraying water with a spray to the surface of water repellence and waterproof processing textiles, and evaluate as follows. (O [ -- A surface half carries out humidity and each small waterdrops is cloth Osmosis and x / -- On the whole, only the surfaces are humidity and xx. / -- On the whole, the surface and a rear face are humid. ] -- O which has neither humidity nor waterdrop in the surface -- They are humidity and \*\* by each waterdrop with the small surface)

ii) About the textiles and processing textiles before pliability processing, a feel compares

pliability and evaluate it as follows. (O [ — Insufficiency, x / — With no effect ] — They are very fitness and O — Fitness, \*\*)

iii) About the textiles and processing textiles before smooth nature processing, a feel compares smooth nature and evaluate it as follows. (O [ — Insufficiency, x / ... With no effect ] — They are very fitness and O — Fitness, \*\*)

iv) Rebound resilience (crease proofing property, compression recoverability)

About the textiles and processing textiles before processing, a feel compares rebound resilience and it is evaluated as follows. (O [ — Insufficiency, x / — With no effect ] — They are very fitness and O — Fitness, \*\*)

v) Processing textiles are put to 1000 ml of endurance water in \*\*\*\* added at a rate of 5g of alkyl benzene sodium sulfonate, and 2 g of sodium carbonate, The domestic electric washing machine was used with the bath ratio 100:1, and after washing for 15 minutes at the water temperature of 50 \*\*, test evaluation of the above i-iv was carried out. These results are shown in Table 8.

[0165]

[Table 8]

	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24
使用エマルジョン [繊維処理剤の試験結果]	A	B	C	D	E	F	G	H	a	b	c	d
(1) 機械的安定性												
i) ローラー処理	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
ii) ミキサー処理	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
iii) オイルスポット	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(2) 処理繊維の評価	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC
i) 撥水性、防水性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	×△×	○○○	○○○	○△△
ii) 柔軟性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	×××	○○○	○○○	×△×
iii) 平滑性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	××△	×××	○△△
iv) 反発弾性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	×××	××△	×××	△△○
v) 耐久性												
撥水性、防水性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	××××	○△○	○△○	△×△
柔軟性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	×××	○○○	○○○	×××
平滑性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	×××	×××	△△△
反発弾性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	×××	×××	×××	△△△

Examples 35-42 (emulsion A-H) are examples which used the colloidal silica core silicone shell body of the range of this invention, and the textiles processing agent made into the purpose of this invention is obtained so that clearly from Table 8. On the other hand, composition weight % of the core of colloidal silica is an example exceeding the range of this invention, and the comparative example 21 (emulsion a) is inferior to water repellence and waterproofness, rebound resilience (crease proofing property, compression recoverability), and endurance in it. As for the comparative example 22 (emulsion b), composition weight % of the shell of polyorganosiloxane exceeds the range of this invention, Composition weight % of the core of colloidal silica is an example which is less than the range of this invention, and the comparative example 23 (emulsion c) is an example of the simple emulsion-polymerization emulsion which does not contain the colloidal silica core, and is inferior to smooth nature, rebound resilience (crease proofing property, compression recoverability), and endurance, respectively. The comparative example 24 (emulsion d) is a mixture of a simple emulsion-polymerization emulsion and colloidal silica, is an example in which the core shell object is not formed, and is inferior to pliability, smooth nature and rebound resilience (crease proofing property, compression recoverability), and

endurance besides mechanical stability.

[0166]

[Effect of the Invention]If the colloidal silica core silicone shell body which combines polyorganosiloxane with colloidal silica via a siloxane bond, and changes is applied to the protection water repellent composition for coats according to this invention, The coat excellent in weatherability, adhesion, a water resisting property, and heat resistance can be formed in coats, such as a car, resistance to contamination and water repellence can be maintained for a long period of time, and the fine sight of a coat can be protected from natural pollution or degradation.

[0167]If this colloidal silica core silicone shell body is applied to a release agent composition, it can excel in the type for shaping at a mold-release characteristic, heat resistance, and endurance, and the high tunic of pliability can be formed, and the release effect between various organic system resin, rubber goods, and the type for shaping can be maintained over a long period of time. Therefore, the productivity of these mold goods can be raised and it is possible to suppress generating with poor quality as much as possible.

[0168]If this colloidal silica core silicone shell body is applied to the protection water repellent composition for buildings, The coat excellent in weatherability, adhesion, a water resisting property, and heat resistance can be formed in a wall surface, a roofing tile, etc. of a building, resistance to contamination and water repellence can be maintained for a long period of time, and the fine sight of those outside surfaces can be protected from natural pollution or degradation over a long period of time.

[0169]If a colloidal silica core silicone shell body is applied to a textiles processing agent, very high water repellence, waterproofness, pliability, smooth nature, crease proofing property, and compression recoverability can be given to fibrin material. And these effects do not decline easily by wash etc. It excels also in the mechanical stability over churning, circulation, etc., the dilution stability over dilution by water, and combination stability with various additive agents, there is the feature of not generating an oil spot to fibrin material further again, and it is very useful industrially.

[0170]

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-191786  
(P2000-191786A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 77/02		C 0 8 G 77/02	4 H 0 2 0
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z 4 J 0 3 5
183/04		183/04	4 J 0 3 8
C 0 9 K 3/18	1 0 4	C 0 9 K 3/18	1 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平10-371324

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000221111

シーイー東芝シリコン株式会社  
東京都港区六本木6丁目2番31号

(72) 発明者 松本 誠

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(74) 代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コロイダルシリカコア-シリコンシェル体を含有する塗膜用保護撥水性組成物、離型剤組成物、建築物用保護撥水性組成物および繊維処理剤

(57) 【要約】

【課題】 耐候性や撥水性に優れた塗膜用保護撥水性組成物、離型性や耐熱性に優れた離型剤組成物、耐汚染性や撥水性に優れた建築物用保護撥水性組成物、防水性や柔軟性に優れた繊維処理剤を提供する。

【解決手段】 (a) コロイダルシリカのコア80～5重量%と、(b) 平均組成式  $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$  ……

(I) (式中、 $R^1$  は水素原子または、置換あるいは非置換の1価の炭化水素基、 $a$  は1.80～2.20の数で表されるポリオルガノシロキサンシェル20～95重量%とから成るコロイダルシリカコア-シリコンシェル体を主成分として含有することを特徴とする塗膜用保護撥水性組成物、離型剤組成物、建築物用保護撥水性組成物および繊維処理剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) コロイダルシリカのコア80～5重量%と、

(b) 平均組成式 $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$  …… (I)

(式中、 $R^1$  は水素原子または、置換あるいは非置換の1価の炭化水素基、 $a$ は1.80～2.20の数で表されるポリオルガノシロキサンシェル20～95重量%とから成るコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を主成分として含有することを特徴とする塗膜用保護撥水性組成物。

【請求項2】 ブロッキング剤および/または研磨剤をさらに含有することを特徴とする請求項1記載の塗膜用保護撥水性組成物。

【請求項3】 (a) コロイダルシリカのコア80～5重量%と、

(b) 平均組成式 $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$  …… (I)

(式中、 $R^1$  は水素原子または、置換あるいは非置換の1価の炭化水素基、 $a$ は1.80～2.20の数)で表されるポリオルガノシロキサンのシェル20～95重量%とから成るコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を主成分として含有することを特徴とする離型剤組成物。

【請求項4】 有機酸金属塩および/または有機官能基含有シラン化合物をさらに含有することを特徴とする請求項3記載の離型剤組成物。

【請求項5】 (a) コロイダルシリカのコア80～5重量%と、

(b) 平均組成式 $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$  …… (I)

(式中、 $R^1$  は水素原子または、置換あるいは非置換の1価の炭化水素基、 $a$ は1.80～2.20の数)で表されるポリオルガノシロキサンのシェル20～95重量%とから成るコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を主成分として含有することを特徴とする建築物用保護撥水性組成物。

【請求項6】 アルコール類をさらに含有することを特徴とする請求項5記載の建築物用保護撥水性組成物。

【請求項7】 (a) コロイダルシリカのコア80～5重量%と、

(b) 平均組成式 $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$  …… (I)

(式中、 $R^1$  は水素原子または、置換あるいは非置換の1価の炭化水素基、 $a$ は1.80～2.20の数)で表されるポリオルガノシロキサンのシェル20～95重量%とから成るコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体5重量%と、水95重量%とを含有することを特徴とする繊維処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を含有した塗膜用保護撥水性組成物、離型剤組成物、建築物用保護撥水性組成物およ

び繊維処理剤に係わり、特に、自動車などの塗膜に耐汚染性や撥水性を与える塗膜用保護撥水性組成物、離型性に優れ、柔軟性の高い被膜を金型等に形成することの可能な離型剤組成物、建築物の壁面等に耐汚染性や撥水性を与える建築物用保護撥水性組成物、および繊維素材上に油滴を発生させることなく、安定性に優れた繊維処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境保全および安全衛生面などにより、塗料や接着剤などの有機溶剤を含む各種コーティング剤の無公害化ないしは安全衛生化が強く要望されている。このため、エマルジョン型コーティング剤の用途が拡大されつつあり、溶剤型コーティングを使用している分野でも注目されている。

【0003】上記事情に伴って、エマルジョン型コーティング剤においても高度な塗膜性能が要求されつつある。かかる目的のため、有機ポリマーエマルジョンにコロイダルシリカを添加して、塗膜性能を改質することが広く行われているが、有機ポリマーとシリカとの相互の結び付きが弱く、その結果として、長期的には塗膜の耐水性および耐アルカリ性などといった耐久性の面での劣化を回避し得ないという欠点がある。

【0004】従来の塗膜においては次のような問題があった。自動車の塗膜は、通常自然界にあっては、ほこり、砂じん、土や泥、排気ガス、タイヤの磨耗ミスト、タールやビッチ、工場排煙、工事現場や農場からの飛散ミストなどにより、たいへん汚れやすい状態にある。そしてこれらは、水洗いや簡単な洗浄ではなかなか落ちにくい程強固に付着しているものである。やがてこれらは、塗膜の美観を損なうだけでなく、雨水や太陽光線、酸素などと共に、塗膜の劣化を進める塗膜の大敵となるものである。

【0005】このように汚染化された塗膜状態を元に回復するのに利用されていた従来の方法は、ラビングコンパウンドやクリーナーワックス、強力洗剤によるクリーニング等で、かなりの重労働を要していた。塗膜保護皮膜を形成する機能を持っていないラビングコンパウンドや強力洗剤にあっては、汚染や劣化の進行を止めることはできず、一方、保護皮膜を形成する機能を持っているクリーナーワックスをはじめとするカーワックス類は、美観的に一時期きれいな状態を保つことはできるが、いつか汚染や劣化が進行して長期に美しさを保つことができない。そして、このように汚染や劣化した状態の塗膜は、もう既に水をはじく機能は失われてしまっている。

【0006】このようになれば、再びクリーニングを行って回復せざるを得ない。この間は、約2週間から1ヶ月が限度である。特にカーワックス類にあっては、形成するつや出し皮膜が天然や合成ろう成分、油脂類と不揮発性の高重合度のシリコーンから成り立つため、かえって塗膜本来より粘着性を与えて汚染の進行を促進してし

10

20

30

40

50

まう逆効果も見られる。

【0007】このような従来の欠点を解消するものとして、特願昭63-319283号「自動車の塗膜用汚れ防止剤」があるが、これは高融点、硬質のポリオレフィン皮膜を形成しようとする手段で、かなり改善はされているものの完全には至っていない。

【0008】また、離型剤においては次のような問題があった。従来より、各種の熱硬化性または熱可塑性の有機系樹脂、もしくは各種のゴムを加圧成形や射出成形などの方法によって、プラスチック製品やゴムホース、タイヤなどのゴム製品の成形品に成形する工程において、成形品が金型に膠着するのを防ぎ、成形品を金型から取出しやすくするために、離型剤が使用されている。

【0009】このような離型剤には金型に塗布して使用する外部金型離型剤と、成形品の内部に添加して使用する内部添加型離型剤がある。

【0010】一般に、外部金型離型剤は、非反応性のシリコーンオイルを揮発性有機溶剤に溶解させた溶液、または界面活性剤を用いて水中に乳化分散させ、エマルジョンとしたものであり、金型表面に塗布することにより使用される。

【0011】しかしながら、このような外部金型離型剤（以下、単に離型剤という）においては、金型から成形品を離型する際に、離型剤が成形品に付着して金型から成形品へと移行するため、これを補う必要がある。そのため、離型剤の使用量が多くなって不経済になるという欠点があった。

【0012】また、離型剤を頻繁に塗布するために金型の汚れが激しくなり、汚れを取り除く工程が頻発するために工程が煩雑となり、さらに後の工程で成形品に塗装などを施す場合に付着した離型剤を除く工程が必要となるので、成形品の生産コストが上昇するという欠点があった。

【0013】一方、このような欠点を解決するために、例えば、オルガノシラザンシロキサンポリマーを使用した離型剤組成物のような、金型表面に固着した被膜を形成するシリコーン被膜形成型の離型剤が提案されているが（特公平3-11248）、被膜の耐久性が十分でなく、また離型性においても不十分であるという欠点があった。また、シリコーン樹脂とフェニル基含有ポリオルガノシロキサンの組み合わせにより、被膜の耐久性と離型性を改善しようとする試みも提案されているが（特開平5-24047）、揮発性有機溶剤に溶解した溶液タイプであるために安全性の面で問題があり、また被膜は柔軟性がないためにタイヤ成形時に使用する加硫ブラダーのような柔軟な成形用型に対して使用できなかった。

【0014】さらに、建築用保護膜においては次のような問題があった。建築物の壁面や屋根瓦などの外面は、排気ガス、酸性雨、砂塵などの影響や、塩害、凍害などを受けて表面が劣化し、美観が低下するという問題があ

る。そのため、建築物外面の美観の低下を防止する方法、および美観の低下した外面を補修する方法が種々検討されている。補修する方法としては、例えば洗浄剤を用いて外面の表面を洗浄し、汚れを除去する方法がある。しかしながら、洗浄剤を用いる方法は、外面表面に付着した汚れは除去できても、洗浄剤およびブラシなどの影響を受けるため、表面の美観を再度向上させるまでには至らない。洗浄後の美観向上剤として、炭化水素などのワックス成分を主成分とした水性エマルジョンや有機溶剤溶液を塗布することも提案されているが、ほとりの巻き込みによる汚れの再付着、耐水性不良に伴う皮膜の流れ落ちや剥離などの問題があった。また、石膏を主成分とするコーティング剤なども提案されているが、硬化時の収縮による皮膜表面のクラック、反りなどの発生の問題があった。さらに、コンクリートなどの多孔質無機材料などに、シラン化合物やポリシロキサンを主成分とするコーティング剤を塗布し、撥水性を付与して劣化を防止する方法が知られているが（特開昭57-126878号公報、特開昭62-197369号公報、特開平1-292089号公報、特開平2-70787号公報、特開平2-150477号公報参照）、建築物の壁面や屋根瓦などの外面の長期間にわたる美観保護に対して、十分に満足するものではなかった。

【0015】さらに、繊維処理においては次のような問題があった。従来から、本綿、麻、絹、羊毛、アンゴラ、モヘアのような天然繊維；レーヨン、ベンベルグのような再生繊維；アセテートのような半合成繊維；ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ビニロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スパンデックスのような合成繊維；ガラス繊維、カーボン繊維、シリコーンカーバイド繊維のような無機繊維などの繊維素材に撥水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性などを付与するために、各種の繊維処理剤が提案され、使用されてきた。

【0016】例えば、特開昭55-152864号公報には、カルボキシル変性ポリオルガノシロキサンをアニオン系界面活性剤、ノニオン界面活性剤の1種または2種以上を用いて乳化した平均粒子径300nm以上のエマルジョンを主剤とした繊維処理剤が提案されている。

【0017】しかし、このカルボキシル変性ポリオルガノシロキサンのエマルジョンを主剤とした繊維処理剤は、繊維処理時に必要とされる、攪拌、循環、処理液の絞り等の工程における安定性（機械的安定性）、希釈（20倍～100倍などの水による希釈）による安定性（希釈安定性）、また各種添加剤との併用下での安定性（配合安定性）が不十分であるため、該エマルジョンが破壊して処理浴上に変性ポリオルガノシロキサンが浮遊し、これが繊維素材上に油滴（オイルスポットと称される）となって、しみになるという重大な欠点があつた。

【0018】さらに、カルボキシル変性ポリオルガノシ

10

20

30

40

50

ロキサン自体、繊維との密着性に劣るために耐洗濯性が低く、撥水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性などの特性の耐久力も満足いくものでは無かった。

【0019】一方、特開平7-97770号公報には、ラジカル重合性シリコンマクロモノマーと（メタ）アクリレートとをラジカル共重合してなるアクリル-シリコン系グラフト共重合体を主剤とした繊維用撥水处理剤が提案されている。

【0020】しかし、この処理剤の主剤であるアクリル-シリコン系グラフト共重合体、およびその原料であるラジカル重合性シリコンマクロモノマーを製造するためには溶液重合法を適用せねばならず、最終的に水系の処理剤とするためには、脱溶剤ならびに乳化の工程が必要であり、非常に生産性に劣るものであった。

【0021】しかも、このようにして得られたアクリル-シリコン系グラフト共重合体の乳化物は、上記特開昭55-152864号公報のカルボキシル変性ポリオルガノシロキサンのエマルジョンと同様に機械的安定性、希釈安定性および配合安定性が劣るため、オイルスポットの問題があったり、撥水性などの特性を充分に発現できないという欠点があった。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような従来技術の課題を背景になされたもので、自動車などの塗膜に耐候性、密着性、耐水性、耐熱性に優れた皮膜を形成し、耐汚染性や撥水性を長期に持続して、塗膜の美観を自然汚染や劣化から保護する塗膜用保護撥水性組成物を提供することを目的とする。

【0023】また、本発明は、成形用型に離型性、耐熱性、耐久性に優れ、また柔軟性の高い被膜を形成し、各種有機系樹脂やゴム製品と成形用型との間の離型効果を長期にわたって持続する、離型剤組成物を提供することを目的とする。

【0024】さらに、本発明は、建築物の壁面や屋根瓦などに耐候性、密着性、耐水性、耐熱性に優れた皮膜を形成し、耐汚染性や撥水性を長期に持続して、それらの外面の美観を自然汚染や劣化から保護する、建築物用保護撥水性組成物を提供することを目的とする。

【0025】さらに、本発明は、繊維素材に対してオイルスポットを発生させず、耐久力のある撥水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性を付与でき、かつ、機械的安定性、希釈安定性、配合安定性および経時安定性に優れた繊維処理剤を提供することを目的とする。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた結果、コロイダルシリカにポリオルガノシロキサンをシロキサン結合を介して結合させて成るシリカコア-シリコンシェル体を含

有した塗膜用保護撥水性組成物、離型剤組成物、建築物用保護撥水性組成物および繊維処理剤が、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0027】すなわち、本発明は、（a）コロイダルシリカのコア80～5重量%と、（b）平均組成式 $R^1_x SiO_{(4-x)/2}$  ……（I）（式中、 $R^1$  は水素原子または、置換あるいは非置換の1価の炭化水素基、 $x$ は0.8～3.0の数）で表されるポリオルガノシロキサンのシェル20～95重量%とから成るコロイダルシリカコア-シリコンシェル体を含む塗膜用保護撥水性組成物を提供する。

【0028】また、本発明は、（a）コロイダルシリカのコア80～5重量%と、（b）平均組成式 $R^1_x SiO_{(4-x)/2}$  ……（I）（式中、 $R^1$  は水素原子または、置換あるいは非置換の1価の炭化水素基、 $x$ は0.8～3.0の数）で表されるポリオルガノシロキサンのシェル20～95重量%とから成るコロイダルシリカコア-シリコンシェル体を主成分として含有する離型剤組成物を提供する。

【0029】また、本発明は、（a）コロイダルシリカのコア80～5重量%と、（b）平均組成式 $R^1_x SiO_{(4-x)/2}$  ……（I）（式中、 $R^1$  は水素原子または、置換あるいは非置換の1価の炭化水素基、 $x$ は0.8～3.0の数）で表されるポリオルガノシロキサンのシェル20～95重量%とから成るコロイダルシリカコア-シリコンシェル体を含む建築物用保護撥水性組成物を提供する。

【0030】また、本発明は、（a）コロイダルシリカのコア80～5重量%と、（b）平均組成式 $R^1_x SiO_{(4-x)/2}$  ……（I）（式中、 $R^1$  は水素原子または、置換あるいは非置換の1価の炭化水素基、 $x$ は0.8～3.0の数）で表されるポリオルガノシロキサンのシェル20～95重量%とから成るコロイダルシリカコア-シリコンシェル体5重量%と、水85重量%とを含有する繊維処理剤を提供する。

【0031】本発明において使用するコロイダルシリカコア-シリコンシェル体は、水が除去された後にエラストマー状硬化物を形成する成分であり、（a）成分の一つのコロイダルシリカ粒子を、（b）成分のポリオルガノシロキサンが覆ったものである。

【0032】より単純な系のもので更に詳しく言えば、このコアシェル体とは、1）ポリオルガノシロキサンの両末端がシリカ表面とシロキサン結合を介して結合したもの、2）ポリオルガノシロキサンの片末端がシリカ表面とシロキサン結合を介して結合し、他の末端が水酸基で封鎖されたもの、3）ポリオルガノシロキサンの両末端が水酸基で封鎖され、シリカ表面とのシロキサン結合を持たないものの3種類の形態で構成されたものである。

【0033】そして、3、4官能性アルコキシシランや

チェーンストッパーの併用により、これらの形態の種類は増加し、複雑なものとなる。なお、ここでコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体とは、コロイダルシリカをコアとし、少なくとも一部をシリコーンが被覆した構成を主成分とし、分離したシリコーン粒子などが若干含まれていてもよい。

【0034】本発明において使用される(a)成分のコロイダルシリカとは、 $\text{SiO}_2$ を基本単位とする水中分散体を指称するものであって、本発明においては平均粒子径4~300nm、特に好ましくは30~150nmのものが適する。このコロイダルシリカとしてはその特性分類から酸性とアルカリ性との双方があるが、これらは乳化重合時における条件によって適宜選択することができる。たとえばアニオン系界面活性剤を用いた酸性条件下での乳化重合を行う場合には、酸性コロイダルシリカの使用が好ましい。

【0035】本発明において使用される(b)成分のポリオルガノシロキサンシェルの含有部は20~95重量%の範囲で選択される。20重量%未満では反発弾性や柔軟性などが大きく低下して、エラストマー的特性に欠けるとともに、十分な耐候性、密着性、耐水性、耐熱性、撥水性、耐汚染性に劣る保護皮膜となる。一方、95重量%を超えるとコロイダルシリカの補強性をポリオルガノシロキサンに十分に付与するには至らず、皮膜としての十分な強度が得られず、また成膜性も悪化する。

【0036】本発明に使用される(b)成分のオルガノシロキサンは、前記の(I)式で表される構造単位を有し、かつ水酸基を含有しないケイ素原子数2~10のものであり、この構造は直鎖状、分岐状または環状など特に限定しないが、環状構造を持つものが好ましい。

【0037】ここで、ケイ素原子数が10を超えると、乳化重合を行う際、シロキサンミセル中にコロイダルシリカを取り込みにくいため、コアシェルの形成に参加できないものが生じ、結果として目的のコアシェルの他、フリーな状態のコロイダルシリカおよびポリオルガノシロキサンが共存したエマルジョンとなる。また、水酸基含有シロキサンでは、乳化初期時に重縮合反応が起きてケイ素原子数10を超えるシロキサンとなり、上記

問題点が生じるので使用は好ましくない。

【0038】上記(b)成分のオルガノシロキサンとしては、具体的にヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7-тетраметил-1, 3, 5, 7-тетрафенилшилокисан, 1, 3, 5, 7-тетрабензилтетраметилшилокисан, 1, 3, 5, 7-трис-(3, 3, 3-трифторопропил)триметилшилокисанなどの環状化合物が例示され、これらを単独あるいは2種以上の混合物として用いる。

【0039】また、(b)成分のポリオルガノシロキサンシェルのケイ素原子上に結合する $\text{R}^1$ は、水素原子または、置換あるいは非置換の一価の炭化水素基である。

【0040】非置換の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などの直鎖または分岐状アルキル基、フェニル基、ナフチル基、キセニル基などのアリール基、ベンジル基、 $\beta$ -フェニルエチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基などのアラ

ルキル基および、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などのシクロアルキル基などが例示される。

【0041】一方、置換の炭化水素基としては、上に例示した非置換有機基の水素原子をフッ素や塩素のようなハロゲン原子で置換した基が挙げられ、そのようなものとして、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基などが例示される。

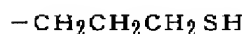
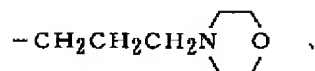
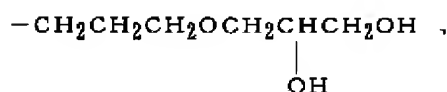
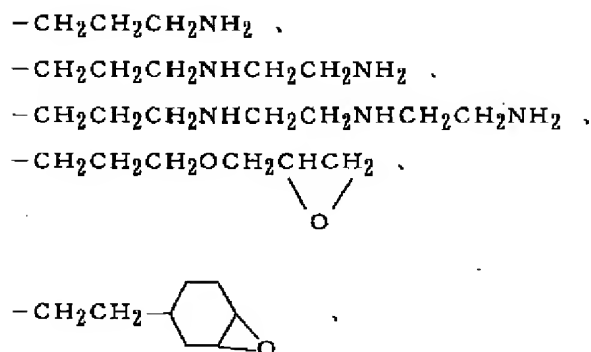
【0042】さらに、(b)成分における別の一価の有機基として、炭素原子と水素原子と、さらに窒素および酸素のうち少なくとも1種の原子とによって構成される有機官能基、あるいはエチレン性不飽和基を含む基が挙げられ、このような有機官能基あるいはエチレン性不飽和基を含むコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を用いると基材等に対する密着性に優れるため、耐久性がより良好である。

【0043】このような有機官能基としては、たとえば【化1】

10

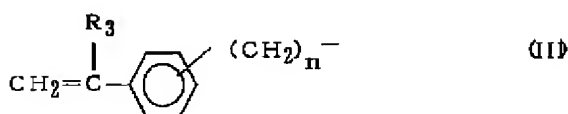
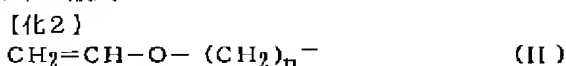
20

30



などが挙げられる。

【0044】また、エチレン性不飽和基を含む基としては、一般式



で表されるものが挙げられる。その他、エチレン性不飽和基を含む基として、一般式  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-$  …… (V) で表されるものが挙げられる。ただし、上記 (II) ~ (V) の式中、nは0~10の整数を示す。

【0045】上記 (II) 式で表されるエチレン性不飽和基を含む基としては、ビニロキシプロピル基、ビニロキシエトキシプロピル基、ビニロキシエチル基、ビニロキ

シエトキシエチル基、などが挙げられ、好ましくはビニロキシプロピル基、ビニロキシエトキシプロピル基である。

【0046】エチレン性不飽和基が上記 (III) 式で表される場合、 $\text{R}^3$  は水素原子または炭素数1~6のアルキル基、好ましくは水素原子またはメチル基である。このような (III) 式で表されるエチレン性不飽和基を含む基としては、ビニルフェニル基、1-(ビニルフェニル)エチル基、2-(ビニルフェニル)エチル基、(ビニルフェニル)メチル基、イソプロベニルフェニル基、2-(ビニルフェノキシ)エチル基、3-(ビニルベンゾイルオキシ)プロピル基、3-(イソプロベニルベンゾイルアミノ)プロピル基などが挙げられ、好ましくはビニルフェニル基、1-(ビニルフェニル)エチル基、2-(ビニルフェニル)エチル基である。

【0047】エチレン性不飽和基が上記 (IV) 式で表される場合、 $\text{R}^4$  は水素原子またはメチル基である。また、 $\text{R}^5$  は炭素数1~6のアルキレン基、-O-、-S-、-N( $\text{R}^6$ )- $\text{R}^7$ -で表される基であり、 $\text{R}^6$  は炭素数1~6の炭化水素基もしくは(メタ)アクリロイル基、 $\text{R}^7$  は炭素数1~6のアルキレン基である。この (IV) 式で表されるエチレン性不飽和基を含む基としては、 $\gamma$ -アクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基、N-メタクリロイル-N-メチル- $\gamma$ -アミノプロピル基、N-アクリロイル-N-メチル- $\gamma$ -アミノプロピル基、N,N-ビス-(メタクリロイル)

ーアミノプロピル基などが挙げられ、好ましくはN-メタクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピル基、N-アクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピル基である。

【0048】また、上記(V)式で表されるエチレン性不飽和基を含む基としては、ビニル基、アリル基、ホモアリル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基などが挙げられ、好ましくはビニル基、アリル基である。

【0049】かかる有機官能基およびエチレン性不飽和基を含む基は、前記(I)式中のR<sup>1</sup>の総量に対して、通常0.01~25モル%、好ましくは0.05~5モル%の範囲内である。0.01%未満では、組成物の耐久性の改善効果が小さく、逆に25モル%を超えるとコーティング処理により形成される皮膜が硬くなりすぎ、基材に対する密着性が悪くなる恐れがある。

【0050】さらにこのような有機官能基、あるいはエチレン性不飽和基を含む基を導入するために、これらの有機官能基を含有したシラン化合物、エチレン性不飽和基を含有したシラン化合物、有機官能基を含有したオルガノシロキサンあるいはエチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサンを使用することができる。

【0051】有機官能基を含有したシラン化合物としては、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエチレンジアミンプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランなどのほか、これらの混合物を挙げることができる。

【0052】エチレン性不飽和基を含有したシラン化合物(b-2)としては、たとえば、3-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-カルボキシプロピルメチルジメトキシシラン、(ビニロキシエトキシプロピル)メチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、1-(m-ビニルフェニル)メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルフェノキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、1-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、1-(o-ビニルフェニル)-1,1,2-トリメチル-2,2-ジメトキシシラン、1-(p-ビニルフェニル)-1,1-ジフェニルエチル-3,3-ジエトキシジシロキサン、m-ビニルフェニル-[(3-トリエトキシシリ

ル)プロピル]ジフェニルシラン、[3-(p-イソプロベニルベンゾイルアミノ)プロピル]フェニルジプロポキシシラン、N-メタクリロイル-N-メチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アクリロイル-N-メチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス(メタクリロイル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス(アクリロイル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メタクリロイル-N-メチル-3-アミノプロピルフェニルジエトキシシラン、1-メタクリロキシプロピル-1,1,3-トリメチル-3,3-ジメトキシジシロキサン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルエチルジイソプロポキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、5-ヘキセニルメチルジエトキシシラン、3-オクテニルエチルジエトキシシランなどが例示され、これらを単独あるいは2種以上の混合物として用いる。

【0053】一方、有機官能基を含有したオルガノシロキサン(b-3)としてはトリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、トリス(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラ(3-アミノプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(3-メルカプトプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(3-グリシドキシプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサンなどの環状物が例示される。

【0054】さらに、エチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサン(b-4)としては、1,3,5,7-テトラ(3-メタクリロキシプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(3-アクリロキシプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(3-カルボキシプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(ビニロキシプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(ビニロキシエトキシプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(p-ビニルフェニル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[1-(m-ビニルフェニル)メチル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[2-(p-ビニルフェニル)エチル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[3-(p-ビニルフェノキシ)プロピル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[3-(p-イソプロベニルベンゾイルアミノ)プロピル]テトラメチルシクロテトラシロ



キサン、1, 3, 5, 7-テトラ(N-メタクリロイル-N-メチル-3-アミノプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ(N-アクリロイル-N-メチル-3-アミノプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ[N, N-ビス(メタクリロイル)-3-アミノプロピル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ[N, N-ビス(アクリロイル)-3-アミノプロピル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタビニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリビニルトリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラアリルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ(5-ヘキセニル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラ(7-オクテニル)テトラメチルシクロテトラシロキサンなどの環状化合物が例示され、これらは単独あるいは2種以上の混合物として用い得る。またこの他、直鎖状あるいは分岐状の有機官能基あるいはエチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサンオリゴマーを用いてもよい。ただし、直鎖状あるいは分岐状の有機官能基含有のオルガノシロキサンオリゴマーの場合、分子鎖末端は特に制限されないが、取扱いの容易性や生成するポリオルガノシロキサンへの有機官能基の導入性の観点から、分子鎖末端は水酸基以外の有機基、例えばアルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメチルシリル基などで封鎖されているものが好ましい。

【0055】そして、上述したような(b)成分のオルガノシロキサン、あるいは必要により使用する有機官能基を含有したシラン化合物、エチレン性不飽和基を含有したシラン化合物、有機官能基を含有したオルガノシロキサン、あるいはエチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサンは、本発明に係るコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体におけるシリコーンシェル部が20~95重量%となるように配合される。

【0056】次に、本発明に係る組成物の製造方法について説明する。

【0057】まず、(a)成分のコロイダルシリカと(b)成分のオルガノシロキサンオリゴマーと、そして、必要に応じて有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したシラン化合物あるいは有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサンとを、水性媒体中、界面活性剤の存在下にホモジナイザーなどを用いてせん断混合し、有効量の乳化剤または乳化剤混合物の存在下に重縮合させることによってコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンを調製する。

【0058】次いで塗膜用保護撥水性組成物については従来から使用されている各種の揮発性または不揮発性油剤、ブロッキング剤、研磨剤、凍結防止剤、粘度調製剤、pH調製剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防錆剤、香料、着色剤、樹脂加工剤、界面活性剤、架橋剤、縮合触媒などの任意成分を適宜配合することによって製造できる。

【0059】離型剤組成物については従来から使用されている各種の無機質粉体、接着性向上剤、硬化触媒、粘度調製剤、pH調製剤、酸化防止剤、防腐剤、防錆剤、香料、着色剤などの任意成分を適宜配合することによって製造できる。

【0060】建築物用保護撥水性組成物については従来から使用されている各種の揮発性または不揮発性油剤、ブロッキング剤、研磨剤、凍結防止剤、粘度調製剤、pH調製剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防錆剤、香料、着色剤、接着性向上剤、樹脂加工剤などの任意成分を適宜配合することによって製造できる。

【0061】繊維処理剤については従来から使用されている各種の揮発性または不揮発性油剤、樹脂加工剤、界面活性剤、防腐剤、香料、着色剤、架橋剤、縮合触媒などの任意成分を適宜配合することによって製造できる。

【0062】上述した乳化剤は主に(b)成分のオルガノシロキサンと生成してくるコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を乳化させるための界面活性剤の役割を果たすと同時に、(a)成分と(b)成分、および必要により使用した有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したシラン化合物あるいは有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサンの重縮合反応の触媒の働きをするものであり、アニオン系界面活性剤あるいはカチオン系界面活性剤を適宜、選択使用することができる。

【0063】このようなアニオン系界面活性剤としては、一般式 $R^a C_n H_{2n+1} SO_3 H \cdots$  (VII)、 $R^b O SO_3 H \cdots$  (VIII)、 $R^c CH=CH(CH_2)_n SO_3 H \cdots$  (IX) および  $R^d CH_2 CH(OH)(CH_2)_n SO_3 H \cdots$  (X) (ただし、式中 $R^a$ は炭素原子数6~30の一価の脂肪族炭化水素基、 $R^b$ は炭素原子数1~30の一価の脂肪族炭化水素基、また、nおよびmは(X)式および(X)式の界面活性剤中の全炭素数が6~30となるような整数である)でそれぞれ示される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族水素サルフェート類、または不飽和脂肪族スルホン酸と水酸化脂肪族スルホン酸の混合物が好適に使用される。

【0064】ここで、(VII)式および(VIII)式中の $R^a$ は炭素原子数6~30、好ましくは6~18の一価の脂肪族炭化水素基であり、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアシル基、ミリスル基、オレイル基、ノネニル基、オクチニル基、フィチル基、ペンタデカジエニル基等が挙げられ



る。

【0065】また、(IV)式および(X)式中のR<sup>9</sup>は炭素原子数1~30、好ましくは6~18の一価の脂肪族炭化水素基であり、例えばR<sup>9</sup>と同様の一価の脂肪族炭化水素基が挙げられる。

【0066】このような(VII)式あるいは(VIII)式のアニオン系界面活性剤としては、ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、オレイルサルフェート、セチルサルフェートなどが例示される。

【0067】また、(IX)式のアニオン系界面活性剤としては、例えばテトラデセンスルホン酸が例示され、

(X)式のアニオン系界面活性剤としては、ヒドロキシテトラデカンスルホン酸が例示される。

【0068】さらに、触媒作用の弱いアニオン系界面活性剤も重合触媒と併用することで、使用することができる。このようなアニオン系界面活性剤としては、上記(VII)式の脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、(VIII)式の脂肪族水素サルフェート類、または(IX)、(X)式の不飽和脂肪族スルホン酸と水酸化脂肪族スルホン酸の混合物のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、具体的にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム、ナトリウムラウリルサルフェート、アンモニウムラウリルサルフェート、トリエタノールアミンラウリルサルフェート、テトラデセンスルホン酸ナトリウム、ヒドロキシテトラデカンスルホン酸ナトリウムが例示される。

【0069】また、上述した(VII)式あるいは(VII I)式のアニオン系界面活性剤以外にも、例えばポリオキシエチレン(4)ラウリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(13)セチルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(6)ステアリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(4)ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(4)オクチルフェニルエーテル硫酸アンモニウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルまたはその塩、ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレン(3)ステアリルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレン(6)ラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(8)オクチルエーテルカルボン酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸エステルまたはその塩などの1種または2種以上を使用することができるが、なんらこれらに限定されるものではない。

【0070】なお、上記アニオン系界面活性剤と併用する重合触媒としては、通常、低分子量オルガノシロキサン

リン酸などの酸性触媒が好適に用いられるが、なんらこれらに限定されるものではなく、水の存在下で低分子量オルガノシロキサンを重合させることが可能な触媒であれば、いずれの触媒も使用できる。

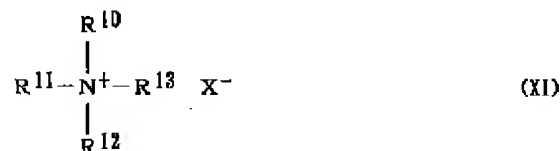
【0071】このアニオン系界面活性剤の使用量は、

(a)成分と(b)成分および必要により使用する有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したシラン化合物あるいは有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサンの合計量100重量部に対して0.5~20重量部、特に0.5~10重量部にすることがより好ましく、0.5重量部に満たないとエマルジョンの安定性が悪く分離する可能性があり、20重量部を越えるとエマルジョンが増粘して流動性が悪くなる場合がある。

【0072】また、重合触媒を併用する場合、重合触媒の使用量は特に限定されないが、(a)成分と(b)成分および必要により使用する有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したシラン化合物あるいは有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサンの合計量100重量部に対して0.05~10重量部とすることが好ましい。

【0073】また、界面活性剤として使用できるカチオン系界面活性剤としては、下記的一般式

【化3】



(但し、式中R<sup>10</sup>は炭素原子数6以上の脂肪族一価炭化水素基、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>はそれぞれ一価の有機基、Xは水酸基、塩素原子または臭素原子である。)で示される第四アンモニウム塩系界面活性剤が好適である。

【0074】(XI)式において、R<sup>10</sup>は炭素原子数6以上、好ましくは8~18の脂肪族炭化水素基であり、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基、ミリスル基、オレイル基、ヘキサデシル基、ノネニル基、オクチニル基、フィチル基、ペンタデカジエニル基などが挙げられる。また、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>はそれぞれ同種または異種の一価の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、キシセニル基、ナフチル基などのアリー

ル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基などが挙げられる。

【0075】このような、(XI)式の第四級アンモニウム塩系界面活性剤としては、ラウリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ステアリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジオクチルジメチルアンモニウムヒド

ロキシド、ジステアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ジコロイルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルロニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムなどが挙げられ、これらの1種、または2種以上を用いることができる。

【0076】なお、上記カチオン系界面活性剤は触媒作用が弱いので、重合触媒と併用することが好ましく、この併用する重合触媒としては、通常、低分子量のオルガノシロキサン重合触媒として使用される水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物が挙げられる。

【0077】カチオン系界面活性剤の使用量は、(a)成分と(b)成分および必要により使用する有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したシラン化合物あるいは有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサンの合計量100重量部に対して0.5〜50重量部、特に1〜20重量部にすることが好ましく、0.5重量部に満たないとエマルジョン自体のカチオン性が不十分であり、なおかつエマルジョンの安定性が悪く分離する場合があります、50重量部を越えるとエマルジョンが増粘して流動性が無くなる場合がある。

【0078】また、重合触媒を併用する場合、重合触媒の使用量は特に限定されないが、(a)成分と(b)成分および必要により使用する有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したシラン化合物あるいは有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサンの合計量100重量部に対して、0.05〜10重量部とすることが好ましい。

【0079】さらに、乳化重合によって得られたコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンに上述したような任意成分を配合した後、最終的に得られる組成物の安定性を向上させるために、ノニオン系界面活性剤を本発明の目的を損なわない範囲で、上記界面活性剤と乳化重合前もしくは乳化重合後に併用させて使用しても良い。

【0080】このようなノニオン系界面活性剤としては、HLB(親水性親油性バランス)が6〜20のものが好ましく、このようなものとしては例えば、ポリオキシエチレン(6)ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン(7)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(3)オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン(18)ノニルフェニルエーテル、モノステアリン酸ポリエチレングリコール(EO14)、ジステアリン酸ポリエチレングリコール(EO80)、ポリオキシエチレン(20)硬化ヒマシ油、モノラウリン酸ポリオキシエチレン(2

0)ソルビタン、モノバルミチン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレン(6)ソルビタントリオlein酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、テトラolein酸ポリオキシエチレン(40)ソルビット、モノolein酸ポリオキシエチレン(15)グリセリル、モノステアリン酸ポリオキシエチレン(15)グリセリル、モノバルミチン酸ソルビタン、ポリオキシエチレン(10)ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン(10)フィトステロール、ポリオキシエチレン(10)ポリオキシプロピレン(4)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(5)ステアリルアミン、ポリオキシエチレン(8)ステアリルプロピレンジアミンポリオキシエチレン(5)セチルエーテルリン酸ナトリウムなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0081】このようなノニオン系界面活性剤の使用量は、乳化重合前に併用する場合には、上記界面活性剤100重量部に対して500重量部を越えると重合触媒としての活性を損なうので、0〜500重量部とすることが好ましい。

【0082】なお、前記コロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンの調製にあたり、コロイダルシリカを安定な状態に保持しておくため、酸性コロイダルシリカ-アニオン系界面活性剤、アルカリ性コロイダルシリカ-カチオン系界面活性剤の組合せを選択する。

【0083】この際の水の使用量は(a)成分と(b)成分および必要により使用する有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したシラン化合物あるいは有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサンの合計量100重量部に対して、通常、50〜500重量部、好ましくは100〜300部重量であり、縮合温度は通常、5〜100℃である。

【0084】なお、本発明に係る組成物中のコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンの調製に際し、シリコーンシェル部の強度を向上させるために架橋剤を添加することもできる。

【0085】この架橋剤としては、たとえばトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシランなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。

【0086】この架橋剤の添加量は(a)成分と(b)成分および必要により使用する有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したシラン化合物あるいは有機官能基またはエチレン性不飽和基を含有したオルガノシロキサンの合計量100重量部に対して、通常、10重量部、好ましくは5重量部以下である。

【0087】上記により得られる本発明に係る組成物中

のコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンは酸性あるいはアルカリ性になっているので、長期安定性を保つため、アルカリあるいは酸で中和する必要がある。

【0088】このアルカリ性物質としては、たとえば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエタノールアミンなどが用いられ、また酸としては塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、しょう酸などが用いられる。

【0089】本発明の塗膜用保護撥水性組成物に使用されるコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンの固形分濃度は、通常、20～70重量%、好ましくは30～60重量%程度である。

【0090】本発明の塗膜用保護撥水性組成物は、上述したコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンを含有していればよく、そのまま、あるいは必要に応じて本発明の目的を損なわない程度に、任意の成分を任意量添加して得られる。好ましくは、0～99.9重量%の任意成分を添加する。この任意成分としては、上述した通りものが挙げられる。

【0091】ブロッキング剤は、本発明の塗膜用保護撥水性組成物の形状をペースト状（固形状）とするためのものであり、カーワックスなどに従来から慣用されている天然あるいは合成のろう成分であるカルナバワックス、モンタン酸ワックスおよびその誘導ワックス、無極性合成ワックスが挙げられる。

【0092】これらのブロッキング剤は1種または2種以上を併用して使用することができ、本発明の塗膜用保護撥水性組成物中、0～25重量%、特に0～20重量%とすることがより好ましい。

【0093】また、研磨剤は本発明の塗膜用保護撥水性組成物にクリーナー性を付与するものであり、カーワックスなどに従来から慣用されている微粉末であるカオリン、タルク、ケイ石、ケイ藻土、バーライト、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、含水ケイ酸、酸化クロム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化マグネシウム、フッ化カルシウム、ベントナイト、モンモリロナイト、シラスパルーン、マイカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、グイヤモンド、ガラス、セラミック、ポリオレフィンパウダー、ナイロンパウダー、ポリスチレンパウダー、セルロースパウダー、テフロンパウダー、高級脂肪酸ビスアמיד、高級脂肪酸金属石鹸、アミノ酸系パウダー、シリコーン系パウダー、その他合成樹脂パウダーが挙げられる。

【0094】これらの研磨剤は1種または2種以上を併用して使用することができ、本発明の塗膜用保護撥水性組成物中、0～25重量%、特に0～20重量%とすることがより好ましい。

【0095】また、本発明の塗膜用保護撥水性組成物に

さらに高いクリーナー性を付与させるために、溶解性の強い溶剤である芳香族系溶剤、塩素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、その他塗装面に悪影響を与えないような、洗浄用として慣用されている溶剤を添加してもよい。

【0096】これらの溶解性の強い溶剤は1種または2種以上を併用して使用することができ、本発明の塗膜用保護撥水性組成物中、0～20重量%、特に0～10重量%とすることがより好ましい。

10 【0097】また、凍結防止剤は、本発明の塗膜用保護撥水性組成物の凍結を防止するためのものであり、エチレングリコールやプロピレングリコール、エタノール、イソプロピルアルコール等のグリコール類やアルコール類、並びにその他の不凍効果を有するもので慣用されているものが挙げられる。

【0098】これらの凍結防止剤は種または2種以上を併用して使用することができ、本発明の塗膜用保護撥水性組成物中、0～20重量%、特に0～10重量%とすることがより好ましい。

20 【0099】また、揮発性溶媒は、塗布作業行程時間を短縮する揮発速度調整用であり、沸点が150℃以下の脂肪族溶剤、または脂肪族溶剤を主体とするものが挙げられる。

【0100】これらの揮発性溶媒は1種または2種以上を併用して使用することができ、本発明の塗膜用保護撥水性組成物中、0～50重量%、特に0～20重量%とすることがより好ましい。

30 【0101】さらに、本発明の塗膜用保護撥水性組成物の安定性を向上させるための界面活性剤としては、前述したアニオン系、カチオン系およびノニオン系界面活性剤が挙げられる。

40 【0102】これらの界面活性剤は1種または2種以上を併用して使用することができ、本発明の塗膜用保護撥水性組成物中、0.1～20重量%、特に0.1～10重量%とすることがより好ましい。20重量%を越えると、車の塗装面に対して悪影響を与えたり、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの形成皮膜の中に残存してこの皮膜を軟弱にしたり、塗布作業が重くなったりする危険性がある。また、0.1重量%未満では安定化の効果が現れない。

50 【0103】さらに、本発明の塗膜用保護撥水性組成物にさらに高い密着性や皮膜強度を付与させるための添加剤を添加してもよい。例えば、トリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ（*n*-プロポキシ）シランなどのシラン化合物、ならびにこれらの1種類または2種類以上の部分加水分解物；3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロビルトリ

メトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、4-エチルフェニルトリメトキシシランなどの有機官能基含有シラン化合物、ならびにこれらの1種類または2種類以上の部分加水分解物あるいは反応混合物；3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、3-メルカプトプロピル基、ビニル基、3-メタクリロキシプロピル基、4-エチルフェニル基などを含有する有機官能基含有ポリジメチルシロキサンおよびこれらの反応混合物；前記の有機官能基含有シラン化合物と有機官能基含有ポリジメチルシロキサンの反応混合物；SiH結合を含有した分子末端がトリメチルシリル基、アルコキシ基あるいは水酸基等で封止された直鎖状または分岐状のポリオルガノハイドロジェンシロキサン；前記の特定の有機官能基を含有していない分子末端がトリメチルシリル基、アルコキシ基あるいは水酸基等で封止された直鎖状または分岐状のポリオルガノシロキサン；ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、オクチル酸鉄、オクチル酸亜鉛などの有機酸金属塩；コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金系などの遷移金属化合物；テトラブトキシチタンなどの有機金属アルコラート；n-ブチルアミン、イミダゾールなどのアミン類；モルホリン、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミノエタノール、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂などの完全アルキル型メチル化メラミン樹脂、部分アルキル化メチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化尿素樹脂などのアミン化合物；エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサジオール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ポリグリシジルエーテル、ジグリセリン・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルまたはビスフェノールA・ジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸のグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエーテルまたはヘキサヒドロフタル酸・ジグリシジルエーテル、さらにはヒダントイン環含有エポキシ樹脂、側鎖にエポキシ基を有するビニル系重合体などのエポキシ化合物；トリレンジイソシアネートならびにその水素添加物およびアダクト、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびその水素添加物、トリフェニルメタントリイソシアネートおよびその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびその水素添加物、イソホロンジイソシアネート、ジ

アニシジンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネートなどのイソシアネート化合物；トリス-2, 4, 6-(1-アジリジニル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス[1-(2-メチル)アジリジニル]ホスフィンオキシド、ヘキサ[1-(2-メチル)アジリジニル]トリホスファトリアジンなどのアジリジン化合物；シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどのヒドラジン化合物等が例示される。

【0104】これらの添加剤は1種または2種以上を併用して使用することができ、本発明の塗膜用保護撥水性組成物中、0~50重量%、特に0~25重量%とすることがより好ましい。

【0105】また、その他に、粘度調整剤、pH調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防錆剤、香料、着色剤の成分を必要に応じて本発明の塗膜用保護撥水性組成物に配合しても差し支えない。

【0106】本発明の塗膜用保護撥水性組成物に前記した任意の成分を添加するには、上述したコロイダルシリカコア-シリコーンシェルのエマルジョンおよび他の任意成分を単に均一に混合するか、またはコロイダルシリカコア-シリコーンシェルのエマルジョン以外の成分を、あらかじめホモジナイザー、コロイドミル、ラインミキサーなどの乳化機により乳化、または攪拌機により均一に混合しておき、これにコロイダルシリカコア-シリコーンシェルのエマルジョンを添加すればよい。

【0107】また、本発明の離型剤組成物は、上述したコロイダルシリカコア-シリコーンシェルのエマルジョンを含有していればよく、そのまま、あるいは必要に応じて本発明の目的を損なわない程度に、任意の成分を任意量添加して得られる。好ましくは、0~99.9重量%の任意成分を添加する。

【0108】このような任意の成分としては、煙霧質シリカ、沈殿法シリカ、けいそう土、マイカ、タルク、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マンガン、水酸化セリウム、カーボンブラック、グラファイト、ガラスビーズ、金属粉などの無機質粉体；レシチン、メチルセルロース、ポリビニルアルコールなどのエマルジョン安定化剤；トリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シランなどのシラン化合物、ならびにこれらの1種類または2種類以上の部分加水分解物；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシ

ラン、3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、4-エテニルフェニルトリメトキシシランなどの有機官能基含有シラン化合物、ならびにこれらの1種類または2種類以上の部分加水分解物あるいは反応混合物；3-アミノプロビル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビル基、3-グリシドキシプロビル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、3-メルカプトプロビル基、ビニル基、3-メタクリロキシプロビル基、4-エテニルフェニル基などを含有する有機官能基含有ポリジメチルシロキサンおよびこれらの反応混合物；前記の有機官能基含有シラン化合物と有機官能基含有ポリジメチルシロキサンの反応混合物；Si-H結合を含有した分子末端がトリメチルシリル基、アルコキシ基あるいは水酸基等で封止された直鎖状または分岐状のポリオルガノハイドロジェンシロキサン；前記の特定の有機官能基を含有していない分子末端がトリメチルシリル基、アルコキシ基あるいは水酸基等で封止された直鎖状または分岐状のポリオルガノシロキサン；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、オクチル酸鉄、オクチル酸亜鉛などの有機酸金属塩；コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金系などの遷移金属化合物；テトラブトキシチタンなどの有機金属アルコラート；n-ブチルアミン、イミダゾールなどのアミン類；水；前記例示した各種界面活性剤；粘度調整剤、pH調整剤、酸化防止剤、防錆剤、防錆剤、香料、着色剤などの成分を必要に応じて配合しても差し支えない。

【0109】本発明の離型剤組成物に前記した任意の成分を添加するには、上述した変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンおよび他の任意成分を単に均一に混合するか、または変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョン以外の成分を、あらかじめホモジナイザー、コロイドミル、ラインミキサーなどの乳化機により乳化、または攪拌機により均一に混合しておき、これに変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを添加すればよい。

【0110】本発明の離型剤組成物の成形型への塗布は、ハケ塗り方式、スプレーガン方式、エアゾル容器を用いる方式等のいずれによっても行うことができ、また塗布後は加熱、減圧あるいは窒素や空気を吹き込む等の方法によって水を揮発させればよい。このような方法によって、金属、セラミック、合成樹脂、合成ゴム、木、紙等の各種の材質からなる種々の型に対して、良好な離型性を付与することができる。

【0111】本発明の離型剤組成物の適用対象物としては、例えば、ポリスチレン、AS、ABS、ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合樹脂、ポリエ

チレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアクリレート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ウレア樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、キシレン樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、ケトンホルムアルデヒド樹脂、フラン樹脂、イミド樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アニリン樹脂、スルホンアミド樹脂、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、およびそれらの共重合体樹脂等の有機系樹脂；天然ゴム(NB)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソブレンゴム(IR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、ニトリルゴム、水添NBR、クロロブレンゴム(CR)、エチレン-プロピレンゴム(EPDM)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、ブチルゴム(IIR)、アクリルゴム(ACM)、エチレン-アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、フッ素ゴム(FKM等)、エピクロヒドリンゴム(CO、ECO)、多硫化ゴム(T)、ウレタンゴム(U)等の有機系ゴムが挙げられる。

【0112】また、本発明の建築物用保護撥水性組成物は、上述したコロイダルシリカコア-シリコーンシェルのエマルジョンを含有していればよく、そのまま、あるいは必要に応じて本発明の目的を損なわない程度に、任意の成分を任意量添加して得られる。好ましくは、0~99.9重量%の任意成分を添加する。

【0113】このような任意の成分としては、トリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シランなどのシラン化合物、ならびにこれらの1種類または2種類以上の部分加水分解物；3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、4-エテニルフェニルトリメトキシシランなどの有機官能基含有シラン化合物、ならびにこれらの1種類または2種類以上の部分加水分解物あるいは反応混合物；3-アミノプロビル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビル基、3-グリシドキシプロビル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、3-メルカプトプロビル基、ビニル基、3-メタクリロキシプロビル基、4-エテニルフェニル基などを含有する有機官能基含有ポリジメチルシロキサンおよびこれらの反応混合

物；前記の有機官能基含有シラン化合物と有機官能基含有ポリジメチルシロキサンとの反応混合物；SiH結合を含有した分子末端がトリメチルシリル基、アルコキシ基あるいは水酸基等で封止された直鎖状または分岐状のポリオルガノハイドロジェンシロキサン；前記の特定の有機官能基を含有していない分子末端がトリメチルシリル基、アルコキシ基あるいは水酸基等で封止された直鎖状または分岐状のポリオルガノシロキサン；ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、オクチル酸鉄、オクチル酸亜鉛などの有機酸金属塩；コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金系などの遷移金属化合物；テトラブトキシチタンなどの有機金属アルコラート；n-ブチルアミン、イミダゾールなどのアミン類；カオリン、タルク、ケイ石、ケイ藻土、バーライト、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、含水ケイ酸、酸化クロム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化マグネシウム、フッ化カルシウム、ベントナイト、モンモリロナイト、シラスパルーン、マイカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、ダイヤモンド、ガラス、セラミック、ポリオレフィンパウダー、ナイロンパウダー、ポリスチレンパウダー、セルロースパウダー、テフロンパウダー、高級脂肪酸ビスアמיד、高級脂肪酸金属石鹸、アミノ酸系パウダー、シリコン系パウダー、その他合成樹脂パウダー；流動パラフィン、ワセリン、固形パラフィン、スクワランおよびオレフィンオリゴマー等の炭化水素；イソプロピルパルミテート、ステアリルステアレート、ミリスチン酸オクチルドデシル、2-エチルヘキサン酸トリグリセリド等のエステル；ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール；パラミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸；モルホリン、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミノエタノール、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂などの完全アルキル型メチル化メラミン樹脂、部分アルキル化メチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化尿素樹脂などのアミン化合物；エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ポリグリシジルエーテル、ジグリセリン・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルまたはビスフェノールA・ジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸のグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエーテルまたはヘキサヒドロフタル酸・ジグリシジルエーテル、さらにはヒダントイン環含有エポキシ樹脂、側鎖にエポキシ基を有するビニル系重合体などのエポキシ化合物；トリレンジ

イソシアネートならびにその水素添加物およびアダクト、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびその水素添加物、トリフェニルメタントリイソシアネートおよびその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびその水素添加物、イソホロレンジイソシアネート、ジアニシジレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネートなどのイソシアネート化合物；トリス-2, 4, 6-(1-アジリジニル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス〔1-(2-メチル)アジリジニル〕ホスフィンオキシド、ヘキサ〔1-(2-メチル)アジリジニル〕トリホスファトリアジンなどのアジリジン化合物；シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどのヒドラジン化合物；グリオキザール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂のような樹脂加工剤；エタノール等の溶剤；水；前記例示した各種界面活性剤；殺菌剤；香料；着色剤などがある。また、その他に、粘度調整剤、pH調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防錆剤、防錆剤、香料、着色剤の成分を必要に応じて配合しても差し支えない。

【0114】本発明の建築物用保護撥水性組成物に前記した任意の成分を添加するには、上述した変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンおよび他の任意成分を単に均一に混合するか、または変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョン以外の成分を、あらかじめホモジナイザー、コロイドミル、ラインミキサーなどの乳化機により乳化、または攪拌機により均一に混合しておき、これに変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを添加すればよい。

【0115】なお、この建築物用保護撥水性組成物により、保護皮膜が形成できる建築物の材質としては、通常使用されている物であれば特に限定はないが、コンクリート、モルタル、タイル、レンガ、石材などの無機質材料；アルミニウム、鉄、ステンレスなどの金属材料；これらの材料の表面をウレタン樹脂系、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系などの合成樹脂で塗装や吹き付け処理したもの；これらの材料の表面をシリカゾール系、水ガラス系、ケイ酸塩材料系などのケイ酸質材料で吹き付け処理したものなどが例示される。

【0116】本発明の保護撥水性組成物の建築物の壁面や屋根瓦などへの塗布方法としては、刷毛塗り、スプレー塗り、ローラー塗りなどの方法により塗布した後、室温あるいは加温乾燥により皮膜の硬化を行えばよく、この際の硬化皮膜の膜厚は0.1~50μmの範囲、好ましくは0.5~15μmの範囲とすることがよい。



【0117】また、本発明の繊維処理剤は、上述したコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンを含有していればよく、そのまま、あるいは必要に応じて本発明の目的を損なわない程度に、任意の成分を任意量添加して得られる。好ましくは、0～99.9重量%の任意成分を添加する。

【0118】このような任意の成分としては、トリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シランなどのシラン化合物、ならびにこれらの1種類または2種類以上の部分加水分解物；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、4-エテニルフェニルトリメトキシシランなどの有機官能基含有シラン化合物、ならびにこれらの1種類または2種類以上の部分加水分解物あるいは反応混合物；3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、3-メルカプトプロピル基、ビニル基、3-メタクリロキシプロピル基、4-エテニルフェニル基などを含有する有機官能基含有ポリジメチルシロキサンおよびこれらの反応混合物；前記の有機官能基含有シラン化合物と有機官能基含有ポリジメチルシロキサンの反応混合物；Si-H結合を含有した分子末端がトリメチルシリル基、アルコキシ基あるいは水酸基等で封止された直鎖状または分岐状のポリオルガノハイドロジェンシロキサン；前記の特定の有機官能基を含有していない分子末端がトリメチルシリル基、アルコキシ基あるいは水酸基等で封止された直鎖状または分岐状のポリオルガノシロキサン；ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、オクチル酸鉄、オクチル酸亜鉛などの有機酸金属塩；コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金系などの遷移金属化合物；テトラブトキシチタンなどの有機金属アルコラート；n-ブチルアミン、イミダゾールなどのアミン類；カオリン、タルク、ケイ石、ケイ藻土、バーライト、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、含水ケイ酸、酸化クロム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化マグネシウム、フッ化カルシウム、ベントナイト、モンモリロナイト、シラスパルーン、マイカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、ダイヤモンド、ガラス、セラミック、ポリオレフィンパウダー、ナイロンパウダー、ポリスチレンパウダー、セルロースパウダー、テフロンパウダー、高級

脂肪酸ビスアミド、高級脂肪酸金属石鹸、アミノ酸系パウダー、シリコーン系パウダー、その他合成樹脂パウダー；流動パラフィン、ワセリン、固形パラフィン、スクワランおよびオレフィンオリゴマー等の炭化水素；イソプロピルパルミテート、ステアリルステアレート、ミリスチン酸オクチルドデシル、2-エチルヘキサノ酸トリグリセライド等のエステル；ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール；パラミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸；モルホリン、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミノエタノール、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂などの完全アルキル型メチル化メラミン樹脂、部分アルキル化メチル化メラミン樹脂、ベンゾグアニジン樹脂、アルキルエーテル化尿素樹脂などのアミン化合物；エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルまたはビスフェノールA・ジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸のグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエーテルまたはヘキサヒドロフタル酸・ジグリシジルエーテル、さらにはヒダントイン環含有エポキシ樹脂、側鎖にエポキシ基を有するビニル系重合体などのエポキシ化合物；トリレンジイソシアネートならびにその水素添加物およびアダクト、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびその水素添加物、トリフェニルメタントリイソシアネートおよびその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびその水素添加物、イソホロレンジイソシアネート、ジアニシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネートなどのイソシアネート化合物；トリス-2,4,6-(1-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、トリス〔1-(2-メチル)アジリジニル〕ホスフィンオキシド、ヘキサ〔1-(2-メチル)アジリジニル〕トリホスファトリアジンなどのアジリジン化合物；シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどのヒドラジン化合物；グリオキサール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂のような樹脂加工剤；エタノール等の溶剤；水；前記例示した各種界面活性剤などがある。また、その他に、粘度調整剤、pH調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防錆剤、香料、着色剤の成分を必



要に応じて配合しても差し支えない。

【0119】本発明の繊維処理剤に前記した任意の成分を添加するには、上述したコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンおよび他の任意成分を単に均一に混合するか、またはコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョン以外の成分を、予めホモジナイザー、コロイドミル、ラインミキサーなどの乳化機により乳化、または攪拌機により均一に混合しておき、これにコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンを添加すればよい。

【0120】本発明に係る繊維処理剤により繊維素材を処理するには、スプレー付着、ロール付着、ハケ塗り、または浸漬などの方法による。付着量は繊維素材によって異なり特に限定されないが、繊維素材に対し、繊維処理剤の固形分換算で0.01~10重量%の範囲であるのが一般的である。次いで、常温放置、熱風吹付、加熱処理などにより、繊維素材を処理する。

【0121】繊維素材としては、材質的には毛髪、羊毛、絹、麻、本綿、アンゴラ、モヘア、アスベストのような天然繊維、レーヨン、ベンベルグのような再生繊維、アセテートのような半合成繊維、ポリエステルポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ビニロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スパンデックスのような合成繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、シリコーンカーバイド繊維のような無機繊維が例示され、形状的にはステープル、フィラメント、トウ、トップ、糸が例示され、形態的には編物、織物、不織布、紙が例示される。

【0122】

\*

【数1】

$$\text{グラフト率} = \frac{(m) - (1) \times \text{コアシェル体中コア分率}}{(1) \times \text{コアシェル体中コア分率}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{(m) - (1) \times \text{コアシェル体中コア分率}}{(1) - (1) \times \text{コアシェル体中コア分率}} \times 100$$

〔ポリオルガノシロキサンエマルジョンの調製〕

〔エマルジョンA〕酸性コロイダルシリカであるスノーテックスOL-40（日産化学工業（株）製、平均粒子径84nm、SiO<sub>2</sub> 40.8%、Na<sub>2</sub>O 0.0049%、pH2.3；シリカー1と略記）500部、イオン交換水500部、n-ドデシルベンゼンスルホン酸（日産化学工業（株）製、ソフト王洗5S；乳化剤1と略記）8.2部の混合液中に、オクタメチルシクロテトラシロキサン（b-1と略記）204部を加え、ホモミキサーにより予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で2回通すことにより、乳化、分散させた。

【0127】この混合液をコンデンサー、窒素導入口お

\*【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の部および%は特に断らない限り、重量部および重量%である。また、コロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンの評価は下記のようにして行った。

【0123】〔コロイダルシリカコア-シリコーンシェル体エマルジョンの評価方法〕

（1）平均粒径

原料となるコロイダルシリカおよびコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体の平均粒径は、動的光散乱法の採用された大塚電子（株）製レーザー粒径解析システムLPA-3000S/3100を用いて測定した。

【0124】（2）グラフト率、グラフト効率

コロイダルシリカコア-シリコーンシェル体をグラフト重合体と見なした場合、つまりコロイダルシリカコアを幹ポリマー、シリコーンシェルを枝ポリマーと見なした場合のグラフト率およびグラフト効率は以下の方法で求めた。

【0125】すなわち、コアシェル体含有エマルジョンを40℃/0.5mmHg、5時間減圧乾燥することで得たコアシェル体乾燥物の一定重量（1）をシクロヘキサン中に投入し、振とう機で2時間振とうして遊離のポリオルガノシロキサンを溶解させ、遠心分離機を用いて回転数23,000rpmで30分間遠心分離し、不溶分を得た。次に、真空乾燥機を用いて120℃で1時間乾燥し、不溶分重量（m）を得、次式によりグラフト率、グラフト効率を算出した。

【0126】

\*

【数1】

$$\text{グラフト率} = \frac{(m) - (1) \times \text{コアシェル体中コア分率}}{(1) \times \text{コアシェル体中コア分率}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{(m) - (1) \times \text{コアシェル体中コア分率}}{(1) - (1) \times \text{コアシェル体中コア分率}} \times 100$$

よび攪拌機を備えたセバラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら85℃で5時間加熱し、5℃で48時間冷却することによって重合を完結させた。次いで、このポリオルガノシロキサンエマルジョンを炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和し、重合を終わらせた。得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンの105℃×3時間での不揮発分は34.2%であり、オクタメチルシクロテトラシロキサンの重合率は99.4%であった。また、これがポリオルガノシロキサンがコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体であるということが、動的光散乱法に基づく粒径解析および電子顕微鏡観察により確認できた。すなわち、レーザー粒径解析システム（大塚電子（株）製LPA-3000S/3100）を用いて粒径

解析したところ、原料コロイダルシリカの84nm付近にピークを持つ単一分散の粒径分布が完全に消失し、158nm付近にピークを持った、単一分散の粒径分布が新たに現れた。さらに、電子顕微鏡により観察したところ、シリコン粒子像のみが確認され、原料シリカ粒子像は全く観察されなかった。

【0128】一方、このコアシェル体エマルジョンの一部を多量のアセトン中に投入し、コアシェル体を析出させ、ろ過後、真空乾燥機で50℃、12時間乾燥し、コアシェル体凝集物を得た。

【0129】そして、このコアシェル体凝集物をグラフト重合体とみなした場合のグラフト率およびグラフト効率はそれぞれ41.7%であった。

【0130】[エマルジョンB～E、a、b]エマルジョンAにおいて、各原料組成を変更した以外はエマルジョンAと同様にして、ポリオルガノシロキサンエマルジョンを調製した。これらのエマルジョンについて、エマルジョンAの場合と同様に評価した結果を表1に示す。

【0131】[エマルジョンF、G]エマルジョンAにおいて、b-1に、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン（b-2と略記）（D）もしくは4-エチルフェニルメチルジメトキシシラン（b-3と略記）

（F）2、1部をあらかじめ添加配合した以外はエマルジョンAの場合と同様にして、ポリオルガノシロキサンエマルジョンを調製した。得られたこれらのポリオルガノシロキサンは、動的光散乱に基づく粒径解析および電子顕微鏡観察によって、単一分散の粒径分布を有するコロイダルシリカコア-シリコンシェル体であると確認できた。これらのコアシェル体について、エマルジョンAの場合と同様に評価した結果を表1に示す。

【0132】[エマルジョンH]アルカリ性コロイダルシリカのスノーテックス20L（日産化学工業（株）製、平均粒子径72nm、SiO<sub>2</sub>20.4%、Na<sub>2</sub>O0.0022%、pH9.9；シリカ-2と略記）1000部、30%セチルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液（花王（株）製、コータミン60W、有効成分30%；乳化剤2と略記）54.7部、ポリオキシエチレン（18）ノニルフェニルエーテル（日光ケミカルズ（株）製、NIKKOL NP-18TX、HLBI9；乳化剤3と略記）32.8部および水酸化カリウム6.0部の混合液中に、b-1204部を加え、エマ

ルジョンAの場合と同一条件でポリオルガノシロキサン系エマルジョンを調製した。得られたこのポリオルガノシロキサンは、動的光散乱に基づく粒径解析および電子顕微鏡観察によって、単一分散の粒径分布を有するコロイダルシリカコア-シリコンシェル体であると確認できた。このコアシェル体について、エマルジョンAの場合と同様に評価した結果を表1に示す。

【0133】[エマルジョンc]乳化剤1を4、1部とイオン交換水337部の混合液中に、b-1を204部加え、ホモミキサーにより予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で2回通すことにより、乳化、分散させた。

【0134】この混合液をコンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら85℃で5時間加熱し、5℃で48時間冷却することによって重合を完結させた。そして、この分散体を10%炭酸ナトリウム水溶液によりpH7に中和して重合反応を停止させることで、ポリオルガノシロキサンエマルジョンを得た。

【0135】このエマルジョンの10℃×3時間での不揮発分は34.4%であり、平均粒子径は260nmであった。さらに、このエマルジョンをイソプロピルアルコールで破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行ったところ、重量平均分子量は520,000であった。

【0136】[エマルジョンd]エマルジョンcで製造したポリオルガノシロキサンエマルジョン545重量部に対して、シリカ-1を500重量部、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ライオン（株）製、ライオンLS-250；乳化剤4と略記）4、1重量部およびイオン交換水163重量部を攪拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、室温下、15分間攪拌することで、ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを得た。

【0137】このエマルジョンの105℃×3時間での不揮発分は32.6%であり、また粒径解析の結果、原料コロイダルシリカに起因する84nmのピークと比較例3のポリオルガノシロキサンエマルジョンに起因する260nm付近のピークのみが確認された（平均粒子径139nm）。

【0138】

【表1】

	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン	エマルジョン
	A	B	C	D	E	F	G	H	a	b	c	d
【配合処方】												(エマルジョンc)
シリカー1	500	660	340	750	100	500	500		918	30.6		545
シリカー2								1000				500
b-1	204	136	272	102	367	204	204	204	40.8	395.8	204	
b-2						2.1						
b-3							2.1					
乳化剤-1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2		8.2	8.2	4.1	
乳化剤-2								54.7				
乳化剤-3								82.8				
乳化剤-4												4.1
水酸化カルシウム								6.0				
イオン交換水	500	388	592	352	737	500	500	—	245.2	777.6	337	163
【エマルジョン評価結果】												
不揮発分(105℃×3h)	34.2	34.7	34.4	34.6	33.7	34.9	31.9	35.5	34.9	31.9	34.4	32.6
オクタメチルシクロテラ	99.4	99.6	99.2	99.8	97.2	99.8	92.5	98.5	99.8	92.5	89.8	—
シロキサン重合率[%]												
平均粒子径[nm]	153	120	180	108	202	97	243	159	97	243	260	139
粒子分布状態	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散
シェール割合[%]	49.9	32.8	66.0	25.0	89.7	50.0	49.9	49.6	9.8	96.8	—	—
グラフト率[%]	41.7	38.7	32.9	20.1	72.3	41.2	40.9	40.0	5.3	87.5	—	—
グラフト効率[%]	41.7	19.3	37.6	60.3	8.9	41.2	40.9	40.0	49.0	2.9	—	—

以下、塗膜用保護撥水性組成物としての実施形態について説明する。

【0139】[塗膜用保護撥水性組成物の調製] 上記のようにして得られたエマルジョンA～Hおよびa～dに対してブロッキング剤としてモンタンエステルワックス(BASF社製)、研磨剤としてケイ藻土融剤焼成品(昭和化学工業(株)製)、研磨剤として焼成カオリン(エンゲルハード社製)、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(日産化学(株)製)および溶剤として脂肪族99.8vol% (出光石油化学(株)製、沸点166～208℃アニリン点79℃、比重0.762)をそれぞれ配合して、実施例1～8および比較例1～4の塗膜用保護撥水性組成物を調製し、以下の方法によりそれぞれ評価を行った。結果を表2に示す。

【0140】(試験方法) 平成6年型トヨタカローラII白色車を試験車として用意する。洗車して、クリーナーワックスを掛けて汚れを除去する。残っているクリーナーワックスの皮膜成分を脂肪族溶媒で除去する。この屋根部を20箇所に区分けして、各区分に各試料を塗布する。2区分だけ空試験用として無塗布で残す。

【0141】(塗布方法と試験要領) まず、適量の試料をウレタンスポンジに採取し、これを試験区分に塗り拡げる。約15分間自然乾燥させて試料中の溶媒を揮散させ、有効成分を付着させる。次に、きれいな綿タオルで仕上げ拭きを行い、光沢面を得て、試験用皮膜を形成する。この試験率は屋外に駐車させる。1週間を試験単位とし、その間、約100kmを走行する。この1単位に1回の割合で水洗いを行う。この試験要領で以下の試験項目について試験評価を行う。試験期間は3ヶ月である。

【0142】(1) 汚れの被り性

水洗いする前の汚れの被り状況について、試料を塗布しない空試験部分と比較して肉眼評価する。最初の1単位の結果で評価する。(◎…空試験部分より汚れの被りが

少ない、○…空試験部分と同程度の汚れである、△…空試験部分より汚れている、×…著しく汚れていて見苦しい状態である)

(2) 汚れの除去されやすさ

(1)の評価の終了後、ウレタンスポンジを用いて屋根の試験部分を一樣に水洗いを行い、その後、きれいな綿タオルで水切りを行って、被った汚れの落ちた状態を空試験部分と比較して肉眼評価する。最初の5単位の平均的傾向で示す。(◎…ほとんどきれいに汚れが落ちる、○…空試験部分より汚れが落ちやすい、△…空試験部分と同等の汚れである、×…空試験部分より汚れている)

(3) 撥水性の持続効果

撥水性の持続について、水洗いを行った後、屋根部分にシャワーした時の撥水性を肉眼で空試験部分と比較判定し、撥水性がなくなるまでの期間を1週間を1単位として評価する。

【0143】(4) 防汚性の持続効果

防汚性の持続について、水洗いを行った後、撥水性のテストを終えて水分を拭き取った後の汚染状況について、肉眼で空試験部分とクリーナーワックスで汚れを除去した面とを比較判定し、明らかに汚染されるまでの期間を1週間を1単位として評価する。

【0144】(5) 光沢性の持続効果(耐候性)

(4)と同様に、水洗いを行った後、撥水性のテストを終えて水分を拭き取った後の光沢性の持続について、肉眼で空試験部分とクリーナーワックスで汚れを除去した面とを比較判定し、明らかに光沢のなくなるまでの期間を1週間を1単位として評価する。

【0145】(6) 汚染化皮膜の除去性

3ヶ月の試験を終了して、汚染化された皮膜が、一般のクリーナーワックスで除去できるかどうかを調べる。

(◎…汚れが少なく、容易に汚れが除去できる、○…空試験部分より汚れが除去されやすい、△…空試験部分と

同等の汚れ除去性である、×…空試験部分より汚れが除去しにくい) \*【表2】\*

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
使用エマルジョン [塗膜用保護撥水性組成物 試験結果]	A	B	C	D	E	F	G	H	a	b	c	d
汚れの被り性	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	○	×	×	○
汚れの除去されやすさ	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	△	×	×	△
撥水性の持続効果	13以上	12	13以上	12	13以上	13以上	13以上	12	4	3	3	4
防汚性の持続効果	12	11	13以上	10	12	13以上	13以上	12	4	2	1	2
光沢性の持続効果	13以上	12	13以上	11	12	13以上	13以上	13以上	2	2	2	2
汚染化皮膜の除去性	○	○	◎	○	○	◎	◎	○	△	×	×	△

表2に示した結果から明らかなように、実施例1～8（エマルジョンA～H）は、本発明の範囲のコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を用いた例であり、本発明の目的とする塗膜用保護撥水性組成物が得られている。これに対し、比較例1（エマルジョンa）はコロイダルシリカのコアの構成重量%が本発明の範囲を超える例であり、皮膜の強度・弾性および密着性に劣り、その結果、水洗い時にワックス皮膜が除去されやすいため、評価を行った各特性に劣る。比較例2（エマルジョンb）はポリオルガノシロキサンシェルの構成重量%が本発明の範囲を超え、コロイダルシリカのコアの構成重量%が本発明の範囲に満たない例であり、また、比較例3（エマルジョンc）はコロイダルシリカコアを含有していない単純な乳化重合エマルジョンの例であり、それぞれ塗布性、成膜性に劣り、油状の皮膜しか得られず、評価を行った各特性に劣る。さらに、比較例4（エマルジョンd）は単純な乳化重合エマルジョンとコロイダルシリカの混合物で、コアシェル体が形成されていない例であり、皮膜強度と密着性に劣り、その結果、評価を行った各特性に劣る。

【0146】次に、離型剤組成物としての実施形態につ

いて説明する。

【0147】[加硫ブラダーを用いたタイヤ成形]（実施例9～13、比較例5～8）

ブチルゴムを主成分とする加硫ブラダー表面をアセトン等で表面洗浄し、十分に乾燥させた。

【0148】次いで、エマルジョンA～C、F～Hおよびa～d100部、50%ジブチルスズジラウレート水性エマルジョン（ジブチルスズジラウレート50部、フデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部および蒸留水45部）0、25部、増粘剤HPC（ヒドロキシプロピルセルロース）グレードFM（日本曹達（株）製）10部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2部および3-アミノプロピルトリメトキシシラン2部からなる組成の離型剤組成物を塗布し、気温25℃、相対湿度70%の条件下に72時間放置して硬化被膜を形成させた。そして、この加硫ブラダーをタイヤ加硫機に装着し、乗用車用ラジアルタイヤを加硫して、ブラダーが故障するまでの加硫回数を測定した。それらの結果を表3に示す。

【0149】

【表3】

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
〔離型剤組成〕										
・ポリオルガノシロキサン 系エマルジョン	A 100	B ←	C ←	F ←	G ←	H ←	a ←	b ←	c ←	d ←
・ジブチル スズジラウレート 水性エマルジョン	0.25	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・増粘剤HPC	5	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3-アミノプロピル トリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
〔離型剤評価結果〕 タイヤ成形加硫回数	450	305	465	485	460	380	60	175	80	70

〔鉄製金型を用いた各種有機樹脂の成形〕（実施例15～20、比較例9～12）

実施例9～13、比較例5～8において、増粘剤を除く以外は同一組成の離型剤組成物を調製し、333Kに保持した射出成形用の鉄製金型にスプレー塗布して、離型被膜を形成させた。

【0150】次に、この金型を射出成形機（東芝（株）製、IS-80A）にセットし、これを用いて表4に示す各種樹脂の射出成形を行った。

【0151】射出条件は、シリンダー温度553～593K、金型温度333Kとした。

【0152】離型性の評価として、離型可能回数を測定した。それらの評価結果を表4に併せて示す。なお、表中の樹脂であるABSは日本合成ゴム（株）製、ABS

85、PPSはトーブレン（株）製、トーブレンT-4（ポリフェニレンサルファイド系樹脂）、ナイロン6は東レ（株）製、アミランCM1017、PBTはポリブラスチック（株）製、ジュラネックスXD499（ポリブチレンテレフタレート）、PCは出光石油化学（株）製、A-2200（ポリカーボネイト）、PVCは東亜合成化学（株）製、アロンTS700（ポリ塩化ビニル）、MPPは三菱油化（株）製、MODIC P-10B（無水マレイン酸変性ポリプロピレン）、POMはポリブラスチック（株）製、ジュラコンM90（ポリオキシメチレン）、ポリアリレートはユニチカ（株）製、Uポリマー U-8000であった。

【0153】

〔表4〕

	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
【離型剤組成】										
・ポリオルガノシロキサン 系エマルジョン	A 100	B ←	C ←	F ←	G ←	H ←	a ←	b ←	c ←	d ←
・ジブチル スズジラウレート 水性エマルジョン	0.25	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3-アミノプロピル トリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
【離型剤評価結果】 離型可能回数； 成形樹脂										
ABS	22	18	25	23	22	20	7	9	6	6
PPS	18	17	22	18	19	15	5	6	5	4
ナイロン6	24	20	22	25	27	22	6	8	5	5
PBT	22	16	24	22	24	18	9	12	8	8
PC	14	14	10	16	14	12	5	6	4	7
PVC	28	29	32	30	31	28	6	8	6	6
MPP	24	20	25	25	25	22	6	9	6	5
POM	12	12	15	14	16	10	3	7	4	5
ポリアリレート	25	23	22	25	25	20	10	11	8	8

【鉄製金型を用いた各種有機ゴムの加硫】（実施例21～26、比較例13～16）

実施例9～13、比較例5～8において増粘剤を除く以外は同一組成の離型剤組成物を調製し、443Kに保持したプレス用の鉄製金型にスプレー塗布して、離型被膜を形成させた。

＊【0154】次に、この金型を用いて、表5に示す各種有機ゴム組成物のプレス加硫を行った。プレス加硫は、100～150 kgf/cm<sup>2</sup>、443K、20分の条件下で加熱加圧することにより行った。

【0155】

＊【表5】

	エチレン- プロピレンゴム 組成物	フッ素ゴム 組成物	エチレン- アクリルゴム 組成物	アクリルゴム 組成物	ニトリルゴム 組成物
・エチレン-プロピレンゴム	65	—	—	—	—
・フッ素ゴム	—	80	—	—	—
・エチレン-アクリルゴム	—	—	80	—	—
・アクリルゴム	—	—	—	80	—
・ニトリルゴム	—	—	—	—	80
・シリカ	25	20	20	20	20
・プロセスオイル	10	—	—	—	—
・過酸化物	2	3	—	2	2
・架橋助剤	—	5	—	—	—
・加硫剤	—	—	1	—	—
・加硫促進剤	—	—	4	—	—

離型性の評価として、離型可能回数を測定した。それらの評価結果を表6に示す。なお、表5中の有機ゴム組成物であるエチレン-プロピレンゴムは、日本合成ゴム

(株)製、EP43、フッ素ゴムは日本合成ゴム(株)製、アフラス150P、エチレン-アクリルゴムはデュポン(株)製、VAMACB124、アクリルゴムは日

本合成ゴム（株）製、AR101、ニトリルゴムは日本合成ゴム（株）製、N230S、シリカは日本シリカ（株）製、ミップシールVN3、プロセスオイルは出光興産（株）製、プロセスオイルPW-380、過酸化物は化業ヌーリー（株）製、パーカドックス14/40、架橋助剤は化業ヌーリー（株）製、トリアリルイソシア\*

\*ヌレート、加硫剤はデュボン（株）製、ダイアックNo. 1、加硫促進剤は大内新興化学興行（株）製、ノクセラーDであった。  
【0156】  
【表6】

	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16
【離型剤組成】										
・ポリオルガノシロキサン系エマルジョン	A 100	B ←	C ←	F ←	G ←	H ←	a ←	b ←	c ←	d ←
・ジブチルスズジラウレート水性エマルジョン	0.25	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
・3-アミノプロピルトリメトキシシラン	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←
【離型剤評価結果】										
離型可能回数；										
成形ゴム										
エチレン-プロピレン	20	17	20	21	22	18	2	5	3	2
ゴム組成物	21	19	17	20	20	17	7	6	4	5
フッ素ゴム組成物	18	19	22	20	20	17	3	4	3	3
エチレン-アクリル	18	14	21	18	18	15	3	5	4	3
ゴム組成物	19	18	19	21	22	19	5	6	4	4
アクリルゴム組成物										
ニトリルゴム組成物										

表3、4および6の結果から明らかな通り、実施例9～26（エマルジョンA～C、F～H）は、本発明の範囲のコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を用いた例であり、本発明の目的とする離型剤組成物が得られている。これに対し、比較例5、9および13（エマルジョンa）はコロイダルシリカのコアのシェルの構成重量%が本発明の範囲に満たない例であり、離型性に劣る。比較例6、10および14（エマルジョンb）はポリオルガノシロキサンのシェルの構成重量%が本発明の範囲を超え、コロイダルシリカのコアの構成重量%が本発明の範囲に満たない例であり、また、比較例7、11および15（エマルジョンc）はコロイダルシリカコアを含有していない単純な乳化重合エマルジョンの例であり、それぞれ離型性に劣る。さらに、比較例8、12および16（エマルジョンd）は単純な乳化重合エマルジョンとコロイダルシリカの混合物で、コアシェル体が形成されていない例であり、離型性に劣る。

【0157】次に、建築物用保護撥水性組成物としての実施形態について説明する。

【0158】〔建築物用保護撥水性組成物の調製〕（実施例27～34および比較例17～20）

上記のようにして得られたエマルジョンA～Hおよびa～d50部に対して、エチレングリコール5部、乳化剤

としてニューレックスR（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、日産化学（株）製）2部、溶剤としてIPソルベント1620（脂肪族99.8Vol%，出光石油化学（株）製、沸点166～208℃、アニリン点79℃、比重0.762）10部、イオン交換水33部を配合して建築物用保護撥水性組成物を調製した。

【0159】〔建築物用保護撥水性組成物の試験方法〕15×15cmの大きさの白色タイル板を、サンドペーパーで軽く擦って擦り傷を付けた。これにエアガンを用いて保護撥水性組成物を吹き付け、一日風乾して保護皮膜を形成させ、試験片を作成した。そして、この試験片および未処理の白色タイル板を1年間、屋外に暴露させ、以下の項目について試験評価を行う。

（1）汚れの被り性：汚れの被り状況について、同時に暴露した未処理の白色タイルと目視にて比較し、以下の4段階で評価する。（◎…未処理の白色タイルより汚れの被りが少ない、○…未処理の白色タイルと同程度の汚れである、△…未処理の白色タイルより汚れている、×…著しく汚れていて見苦しい状態である）

（2）撥水性の持続効果：撥水性の持続について、新たに用意した未暴露の試験片と目視にて比較し、以下の4段階で評価する。（◎…未暴露の試験片と同等の撥水性である、○…未暴露の試験片よりも撥水性が若干劣る

が、十分な撥水である、△…未暴露の試験片よりも撥水性が大きく劣るが、若干の撥水性はある、×…撥水性が全くない)

(3) 汚れの除去されやすさ

(2) の評価の終了後、ウレタンスポンジを用いて一様に水洗いを行い、その後、きれいな綿タオルで水切りを行って、被った汚れの落ちた態を未処理の白色タイルと目視にて比較し、以下の4段階で評価する。(◎…ほとんどきれいに汚れが落ちる、○…未処理の白色タイルより汚れが落ちやすい、△…未処理の白色タイルと同等の汚れである、×…未処理の白色タイルより汚れている)

(4) 防汚性の持続効果

(3) の試験後、汚染状況について、未暴露の試験片と目視にて比較し、以下の4段階で評価する。(◎…全く汚染されていない、○…汚染の程度が少ない、△…汚染されている、×…著しく汚染されていて見苦しい状態である)

\*

\* (5) 光沢性の持続効果(耐候性)

(4) と同様に(3) の試験後、光沢性の持続について、未暴露の試験片と目視にて比較し、以下の4段階で評価する。(◎…未暴露の試験片と同等の光沢性である、○…未暴露の試験片よりも光沢性が若干の劣るが、十分な光沢性である、△…未暴露の試験片よりも光沢性が大きく劣るが、若干の光沢性はある、×…光沢性が全くない)

(6) 汚染化皮膜の除去性

10 一年間の試験を終了して、汚染化された皮膜が、一般の洗浄剤で除去できるかどうかを調べる。(◎…汚れが少なく、容易に汚れが除去できる、○…未処理の白色タイルより汚れが除去されやすい、△…未処理の白色タイルと同等の汚れ除去性である、×…未処理の白色タイルより汚れが除去しにくい)

【表7】

	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20
使用エマルジョン [建築物用保護撥水性組成物 試験結果]	A	B	C	D	E	F	G	H	a	b	c	d
汚れの被り性	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	×	×	○
撥水性の持続効果	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	×	×	△
汚れの除去されやすさ	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
防汚性の持続効果	○	○	◎	○	○	◎	◎	○	△	×	×	×
光沢性の持続効果	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	△	×	×	×
汚染化皮膜の除去性	○	○	◎	○	○	◎	◎	○	△	×	×	△

表7に示した結果から明らかなように、実施例27～34(エマルジョンA～H)は、本発明の範囲のコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を用いた例であり、本発明の目的とする建築物用保護撥水性組成物が得られている。これに対し、比較例17(エマルジョンa)はコロイダルシリカのコアの構成重量%が本発明の範囲を超える例であり、皮膜の強度・弾性および密着性に劣り、その結果、評価を行った各特性に劣る。比較例18(エマルジョンb)はポリオルガノシロキサンのシェルの構成重量%が本発明の範囲を超え、コロイダルシリカのコアの構成重量%が本発明の範囲に満たない例であり、また、比較例19(エマルジョンc)はコロイダルシリカコアを含有していない単純な乳化重合エマルジョンの例であり、それぞれ塗布性、成膜性に劣り、油状の皮膜しか得られず、評価を行った各特性に劣る。さらに、比較例20(エマルジョンd)は単純な乳化重合エ

マルジョンとコロイダルシリカの混合物で、コアシェル体が形成されていない例であり、皮膜強度と密着性に劣り、その結果、評価を行った各特性に劣る。

【0160】次に、繊維処理剤としての実施形態について説明する。

40 【0161】[繊維処理剤の調製](実施例35～42および比較例21～24)

エマルジョンA～Hおよびa～dが濃度5%となるように水を加えて繊維処理剤を調製した。

【0162】[繊維処理剤の試験方法]実施例35～42および比較例21～24の繊維処理剤を次のようにして試験した。

【0163】(1) 機械的安定性

i) ローラー処理

20cm×35cm×30cmのステンレス製の角パットに繊維処理剤400mlを採取し、これに、上下に組んだ直径



6 cmのゴム製ローラー2本（ニップ圧0.5 kgf/cm<sup>2</sup>）を、下のローラーが繊維処理剤に0.5 cmの深さで浸漬するようにセットした。そして、20 rpm の速度で8時間ローラーを回転させ、繊維処理剤のローラー処理による安定性を、分離した成分がゴムローラーに付着した状態の観察から、以下に示す評価基準によって評価した。

（○…ポリマーの析出は全くなし、△…わずかにポリマーが析出、×…多量のポリマーが析出）

#### ii) ミキサー処理

繊維処理剤500 mlを1000 mlのデスクアップに採取し、ホモミキサー（特殊機化（株）製）を使用して、4000 rpm の速度で60分間攪拌した。そして、繊維処理剤のミキサー処理による機械的安定性を、デスクアップ内の繊維処理剤の状態観察から、以下に示す評価基準によって評価した。（○…ポリマーの析出は全くなし、△…わずかにポリマーが析出、×…多量のポリマーが析出）

#### iii) オイルスポット

ミキサー処理後の繊維処理剤を、簡易型のヘアスプレーを用いて、ベージュ色に染めたナイロンタフタにスプレーした。室温で乾燥後、800℃で2分間加熱処理を行って、処理布を得た。ついで、処理布のオイルスポットの有無を肉眼により観察し、以下に示す評価基準によって評価した。（○…オイルスポットは全くなし、△…オイルスポットがわずかにある、×…オイルスポットが多量にある）

#### （2）処理繊維の評価

繊維処理剤にポリエステル繊維タフタ（繊維A）、ナイロンタフタ（繊維B）および綿ブロード（繊維C）を浸漬した後、取り出して、余分な処理剤を除去し、80℃で2分間乾燥することにより、繊維処理を行った。そし

て、これを室温で1日放置後、以下の試験項目について試験評価を実施した。

#### 【0164】i) 撥水性および防水性

処理繊維の表面に対して、スプレーによって水を噴霧した後の表面状態を観察し、次のように評価する。（◎…表面に湿潤や水滴がない、○…表面が小さな個々の水滴によって湿潤、△…表面の半分が湿潤し、小さな個々の水滴が布を浸透、×…表面のみが全体的に湿潤、××…表面および裏面が全体的に湿潤）

#### ii) 柔軟性

処理前の繊維と処理繊維について、柔軟性を感触により比較し、次のように評価する。（◎…非常に良好、○…良好、△…不十分、×…効果無し）

#### iii) 平滑性

処理前の繊維と処理繊維について、平滑性を感触により比較し、以下のように評価する。（◎…非常に良好、○…良好、△…不十分、×…効果無し）

#### iv) 反発弾性（防しわ性、圧縮回復性）

処理前の繊維と処理繊維について、反発弾性を感触により比較し、以下のように評価する。（◎…非常に良好、○…良好、△…不十分、×…効果無し）

#### v) 耐久性

水1000 mlに対して、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム5 gおよび炭酸ナトリウム2 gの割合で添加した洗浴中に処理繊維を入れ、浴比100：1で家庭用電気洗濯機を使用し、水温50℃で15分間洗濯した後、上記i)～iv)の試験評価を実施した。これらの結果を表8に示す。

#### 【0165】

30 【表8】

	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24
使用エマルジョン [繊維処理剤の試験結果]	A	B	C	D	E	F	G	H	a	b	c	d
(1) 機械的安定性												
i) ローラー処理	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
ii) ミキサー処理	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
iii) オイルスポット	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(2) 処理繊維の評価	繊維	繊維	繊維	繊維	繊維	繊維	繊維	繊維	繊維	繊維	繊維	繊維
i) 撥水性、防水性	ABC	ABC	ABC	ABC	ABC	ABC	ABC	ABC	ABC	ABC	ABC	ABC
ii) 柔軟性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
iii) 平滑性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
iv) 反発弾性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
v) 耐久性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
撥水性、防水性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
柔軟性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
平滑性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
反発弾性	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○

表8から明らかなように、実施例35～42（エマルジョンA～H）は、本発明の範囲のコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を用いた例であり、本発明の目的とする繊維処理剤が得られている。これに対し、比較例21（エマルジョンa）はコロイダルシリカのコアの構成重量%が本発明の範囲を超える例であり、撥水性・防水性、反発弾性（防しわ性、圧縮回復性）および耐久性に劣る。比較例22（エマルジョンb）はポリオルガノシロキサンのシェルの構成重量%が本発明の範囲を超え、コロイダルシリカのコアの構成重量%が本発明の範囲に満たない例であり、また、比較例23（エマルジョンc）はコロイダルシリカコアを含有していない単純な乳化重合エマルジョンの例であり、それぞれ平滑性、反発弾性（防しわ性、圧縮回復性）および耐久性に劣る。さらに、比較例24（エマルジョンd）は単純な乳化重合エマルジョンとコロイダルシリカの混合物で、コアシェル体が形成されていない例であり、機械的安定性の他、柔軟性、平滑性、反発弾性（防しわ性、圧縮回復性）および耐久性に劣る。

【0166】

【発明の効果】本発明によれば、コロイダルシリカにポリオルガノシロキサンをシロキサン結合を介して結合させて成るコロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を塗膜用保護撥水性組成物に適用すると、自動車などの塗膜に耐候性、密着性、耐水性、耐熱性に優れた皮膜を形成し、耐汚染性や撥水性を長期間持続して、塗膜の美観

を自然汚染や劣化から保護することができる。

【0167】また、該コロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を離型剤組成物に適用すると、成形用型に離型性、耐熱性、耐久性に優れ、また柔軟性の高い被膜を形成し、各種有機系樹脂やゴム製品と成形用型との間の離型効果を長期にわたって持続することができる。したがって、これら成形品の生産性を向上させることができると共に、品質不良の発生を極力抑えることが可能である。

【0168】また、該コロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を建築物用保護撥水性組成物に適用すると、建築物の壁面や屋根瓦などに耐候性、密着性、耐水性、耐熱性に優れた皮膜を形成し、耐汚染性や撥水性を長期間持続して、それらの外面の美観を長期間にわたって自然汚染や劣化から保護することができる。

【0169】さらに、コロイダルシリカコア-シリコーンシェル体を繊維処理剤に適用すると、繊維素材に対して、非常に高い撥水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性を付与することができる。しかも、これらの効果は洗濯などによって容易に衰えることはない。さらにまた、攪拌や循環などに対する機械的安定性、水による希釈に対する希釈安定性、および各種添加剤との配合安定性にも優れ、繊維素材に対してオイルスポットを発生しないという特徴もあり、産業上極めて有用である。

【0170】

フロントページの続き

F ターム(参考) 4H020 BA32  
4J035 AA01 BA01 CA01N EB10  
GA01 GB08 GB10 LA08 LB01  
LB07 LB08 LB09  
4J038 EA011 HA446 JA17 KA15  
MA08 NA05 NA07 NA10 PB05  
PB07 PC02 PC04 PC06 PC10